

肽糖美拉德产物-锌复合物颗粒剂的制备及其贮藏稳定性变化

徐悦文, 窦时杰, 刘潇阳*

(大连工业大学食品学院, 辽宁大连 116034)

摘要: 锌补充剂的食品化应用常受稳定性、冲调性及胃肠适配性限制, 构建食源性锌复合体系有助于改善其应用性能。为了提高肽糖美拉德产物-锌复合物 (White Shrimp Hydrolysate-Xylo-Oligosaccharides Maillard Reaction Product-Zinc Complex, WH-XOS-MR-Zn) 的应用便利性与贮藏稳定性, 以 WH-XOS-MR-Zn 为活性原料, 采用湿法制粒制备颗粒剂, 结合加权赋分法和响应面法优化制备条件, 并评价其结构特征、溶解性和贮藏稳定性。结果表明, 阿拉伯树胶为最优配料; WH-XOS-MR-Zn 与阿拉伯树胶质量比为 2.05:1、湿润剂体积分数为 79.90%、湿润剂质量分数为 30.01%时, 验证综合评分为 94.85。傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射和能谱分析显示, 锌元素成功负载并以非晶态或配位结合形式分散于颗粒基质中, 且颗粒剂在 50 °C 热水中完全溶解。经 60 °C 加速贮藏 10 d 后, 自由基清除能力分别仅下降 14.18% 和 6.34%, 水分含量由 2.98% 升至 5.01%; 密封包装贮藏 20 d 后, 4、25 和 60 °C 组菌落总数分别为 1.81、2.16 和 1.83 lg CFU/g。该颗粒剂可改善 WH-XOS-MR-Zn 的冲调性能、活性保持率和贮藏稳定性, 为食源性锌补充剂固体剂型开发提供理论依据和技术参考。

关键词: 美拉德反应; 锌补充剂; 颗粒剂; 响应面优化; 贮藏稳定性

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2027.6.0786

Preparation and Storage Stability Changes of Granules from a Peptide-Sugar Maillard Product-Zinc Complex

XU Yuewen, DOU Shijie, LIU Xiaoyang*

(School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: To improve the application convenience and storage stability of the White Shrimp Hydrolysate-Xylo-Oligosaccharides Maillard Reaction Product-Zinc Complex (WH-XOS-MR-Zn), granules were prepared by wet granulation using WH-XOS-MR-Zn as the active material. Granule formation rate, dissolution time, hygroscopicity, bulk density, and angle of repose were used as evaluation indicators. The preparation conditions were optimized by a weighted scoring method, single-factor experiments, and response surface methodology, and the structural characteristics, solubility, and storage stability of the granules were further evaluated. The results showed that gum Arabic was the optimal excipient. When the mass ratio of WH-XOS-MR-Zn to gum Arabic was 2.05:1, the ethanol volume fraction was 79.90%, and the wetting agent mass fraction was 30.01%, the verified comprehensive score reached 94.85. Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and energy-dispersive spectroscopy showed that zinc was successfully loaded and dispersed in the granule matrix in amorphous and/or coordination-bound forms. The granules completely dissolved within 1 min in hot water at 50 °C and within 3 min in cold water at 10 °C. After accelerated storage at 60 °C for 10 d, the ABTS and DPPH radical scavenging activities decreased by only 14.18% and 6.34%, respectively, while the moisture content increased from 2.98% to 5.01%. After 20 d of sealed-package storage, the total bacterial counts in the 4, 25, and 60 °C groups were 1.81, 2.16, and 1.83 lg CFU/g, respectively. These granules improved the reconstitution performance, activity retention, and storage stability of WH-XOS-MR-Zn, providing a theoretical basis and technical reference for the development of solid food-derived zinc supplement formulations.

Key words: maillard reaction; zinc supplement; granules; response surface optimization; storage stability

收稿日期: 2026-05-22; 修回日期: 2026-06-15; 接受日期: 2026-06-15

基金项目: 辽宁省科技厅面上项目 (2025-MS-153)

作者简介: 徐悦文 (2001-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 功能食品组分开发与研究, E-mail: 1328456179@qq.com

通讯作者: 刘潇阳 (1988-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 功能食品组分开发与研究, E-mail: liuxiaoyang0213@126.com

锌是人体必需的微量元素之一,广泛参与核酸与蛋白质合成、抗氧化防御、免疫调节、神经发育等生理过程^[1]。锌摄入不足可影响儿童生长发育、机体免疫应答和肠道屏障功能,因此开发安全、高效、温和的锌补充方式一直是功能食品与营养强化食品领域的重要方向。目前常见锌补充剂主要包括硫酸锌、葡萄糖酸锌、柠檬酸锌等无机盐或有机酸盐形式,虽然成本低、应用广,但游离锌离子在胃肠道中可能产生刺激性,并易受到植酸、膳食纤维及其他矿物元素竞争吸收的影响,导致生物利用度和食用舒适性受限^[2]。因此,以食源性配体构建锌复合体系,改善锌在食品基质和消化环境中的稳定性与吸收适配性,具有较高研究价值。

食源性肽因分子量较小,可与锌形成相对稳定的肽-锌复合物,是近年来矿物元素补充剂型研究的热点^[3,4]。美拉德反应可进一步改变肽与糖的结构特征,引入羰基、羟基及含氮杂环等活性结构,增强体系的金属离子结合能力、抗氧化能力和水分散性。以南美白对虾水解肽和低聚木糖为原料制备的肽糖美拉德产物-锌复合物(White Shrimp Hydrolysate-Xylo-Oligosaccharides Maillard Reaction Product-Zinc Complex, WH-XOS-MR-Zn),可作为一种新型温和锌补充载体^[5]。然而,粉末状 WH-XOS-MR-Zn 在实际应用中仍存在易吸湿、易结块、冲调便利性不足及贮藏稳定性有待提高等问题,限制了其在固体饮料、营养补充剂和功能食品中的进一步开发。

颗粒剂是功能食品固体化应用中常见的剂型,具有剂量相对准确、流动性好、便于包装运输、冲调方便和贮藏稳定性较高等优点^[6,7]。通过湿法制粒将活性锌复合物构建为颗粒剂,不仅可改善粉体加工性能,还可借助配料形成保护性基质,降低活性成分与外界水分、氧气和热环境的直接接触。阿拉伯树胶是一种常用食品级天然多糖,具有良好水溶性、成膜性、乳化稳定性和包埋保护作用,常用于风味物质、脂溶性活性成分及功能因子的稳定处理^[8-10]。

基于此,本研究以 WH-XOS-MR-Zn 为活性锌源,采用湿法制粒技术构建肽糖美拉德产物-锌颗粒剂。以成型率、溶化时间、吸湿率、堆密度和休止角为综合评价指标,筛选适宜配料,并通过单因素试验与响应面法优化制粒制备条件;进一步结合傅里叶变换红外光谱、X 射线衍射和能谱分析表征颗粒剂结构与锌负载状态;同时考察其冷热水溶解性、加速贮藏稳定性及密封包装贮藏过程中色泽、还原糖、总酸和微生物指标变化。研究旨在为 WH-XOS-MR-Zn 的食品化应用提供稳定、便捷的固体剂型方案,并为食源性矿物元素补充剂型开发提供理论依据和技术参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

阿拉伯树胶、可溶性淀粉、无水乙醇、氢氧化钠、无水乙酸钠、钨酸钠、氯化钾、氯化钠、硫酸锌均为分析级,购自天津市大茂化学试剂厂;麦芽糊精、微晶纤维素均为食品级,购自河南豫万邦供应链管理有限公司;磷酸二氢钾、铁氰化钾、无水碳酸钠、碘化钾均为分析级,购自上海麦克林生化科技有限公司;冰乙酸(分析级),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;磷酸氢二钾(分析级),购自生工生物工程股份有限公司;浓硫酸(分析级),购自天津市科密欧化学试剂有限公司。

HI221 型 pH 计,意大利哈纳科技公司;AB204-N 型电子分析天平,梅特勒-托利多有限公司;HH-4 型数显恒温水浴锅,江苏省金坛市荣华仪器制造厂;HWS-24 型电热恒温干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;XW-80A 型旋涡混合器,上海精科实业有限公司;Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪,美国珀金埃尔默公司;XRD-7000S 型 X 射线衍射仪,日本岛津株式会社;JSM-7800F 型热场发射扫描电子显微镜,日本电子株式会社;X-Max50 型能量色散 X 射线能谱仪,英国牛津仪器公司;M200 型多功能酶标仪,瑞士 TECAN 公司;UltraScan Pro 型色差仪,美国 HunterLab 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 WH-XOS-MR-Zn 的制备

以南美白对虾水解肽(Whiteleg Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) Hydrolysate, WH)与低聚木糖(Xylo-Oligosaccharides, XOS)为原料,按质量比 1:2 混合,调节 pH 值至 7.0,于 110 °C 反应 180 min,制备肽糖美拉德产物(WH-XOS-MR)。随后与等摩尔硫酸锌溶液混合,进行螯合反应,经透析和冷冻干燥后,得到 WH-XOS-MR-Zn。

1.2.2 颗粒剂制备优化

采用湿法制粒将 WH-XOS-MR-Zn 与配料按比例混合均匀, 缓慢加入适量湿润剂(乙醇溶液), 至软材达到“手握成团、轻压即散”状态, 过 14 目筛制粒后, 将湿颗粒置于 60 ℃干燥, 后经 16 目筛整粒, 收集合格颗粒备用^[7,11]。

1.2.3 评价指标与综合评分

测定成型率、溶化时间、吸湿率、堆密度和休止角五项指标。采用加权赋分法计算综合评分^[11], 公式如下:

$$S = 20 \times \frac{P}{P_{\max}} + 20 \times \frac{T_{\min}}{T} + 20 \times \frac{H_{\min}}{H} + 20 \times \frac{\rho}{\rho_{\max}} + 20 \times \frac{\theta_{\min}}{\theta} \quad (1)$$

式中:

S ——为综合评分;

P ——为成型率, %;

$P_{\max}$ ——为最大成型率, %;

T ——为溶化时间, s g⁻¹;

$T_{\min}$ ——为最小溶化时间, s g⁻¹;

H ——为吸湿率, %;

$H_{\min}$ ——为最小吸湿率, %;

ρ ——为堆密度, g mL⁻¹;

$\rho_{\max}$ ——为最大堆密度, g mL⁻¹;

θ ——为休止角, (°);

$\theta_{\min}$ ——为最小休止角, (°)。

1.2.3.1 成型率测定

精确称取颗粒剂, 要求能通过 1 号筛(10 目, 筛孔内径约 2.00 mm)而不能通过 5 号筛(80 目, 筛孔内径约 0.18 mm)的颗粒, 视为合格颗粒^[12]。成型率计算如公式:

$$P = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

P ——为成型率, %;

m_1 ——为合格颗粒质量, g;

m_0 ——为过筛前颗粒总质量, g。

1.2.3.2 溶化时间测定

精确称取 2 g 的颗粒剂, 加入 20 mL, 50 ℃温水震荡观察, 直到瓶中不存在肉眼可见颗粒为止, 记录所用时间。溶化时间如公式:

$$T = \frac{t}{m} \quad (3)$$

式中:

T ——为溶化时间, s g⁻¹;

t ——为样品完全溶化所需时间, s;

m ——为样品质量, g。

1.2.3.3 吸湿率测定

根据湿性指导原则, 前一天将颗粒平铺于塑料培养皿中, 置于 25 ℃恒温干燥箱内恒温干燥 24 h, 第二天, 称量 2 g 左右颗粒平铺于玻璃称量瓶中, 置入底部有饱和氯化钠溶液的泡沫箱中, 放置 24 h。精确称量吸收后质量, 吸湿率如公式:

$$H = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

H ——为吸湿率, %;

m_1 ——为吸湿前样品质量, g;

m_2 ——为吸湿后样品质量, g。

1.2.3.4 堆密度测定

取经筛分后粒径符合要求的颗粒, 精确称重并缓慢倒入量筒中, 轻轻振实后读取体积^[11]。堆密度公式如公式:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (5)$$

式中:

ρ ——为堆密度, g mL⁻¹;

m ——为颗粒质量, g;

V ——为颗粒体积, mL。

1.2.3.5 休止角测定

利用固定漏斗法测定颗粒休止角, 将漏斗固定于水平坐标系纸上, 高度为 2 cm, 将颗粒剂沿漏斗壁上沿缓慢倒入, 直至形成锥体, 锥体高度接近于漏斗口, 测定锥体半径与高度^[11], 计算休止角, 如公式:

$$\theta = \arctan\left(\frac{h}{r}\right) \quad (6)$$

式中:

θ ——为休止角, °;

h ——为颗粒锥体高度, cm;

r ——为颗粒锥体半径, cm。

1.2.4 配料筛选

固定 WH-XOS-MR-Zn 与配料质量比为 2:1 (m/m)、湿润剂体积分数 70%、湿润剂质量分数 25%, 分别考察麦芽糊精、可溶性淀粉、阿拉伯树胶和微晶纤维素作为配料对颗粒剂质量的影响, 根据综合评分确定最佳配料^[11]。

1.2.5 单因素实验

以阿拉伯树胶为配料, 分别考察 WH-XOS-MR-Zn 与阿拉伯树胶质量比 (1:1、2:1、3:1、4:1、5:1)、湿润剂体积分数 (30%、45%、60%、75%、90%) 和湿润剂质量分数 (20%、25%、30%、35%、40%) 对综合评分的影响。根据单因素试验结果, 选取 WH-XOS-MR-Zn 与阿拉伯树胶质量比、湿润剂体积分数和湿润剂质量分数为考察因素, 以综合评分为响应值, 采用响应面法进一步优化 WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂制备工艺^[13]。

1.2.6 颗粒剂表征

采用傅里叶变换红外光谱 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)、X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 和能谱分析 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 对最优制备条件下的颗粒剂进行结构表征。

1.2.7 溶解性测定

称取颗粒剂样品 2.00 g, 分别加入 20 mL 冷水 (10 °C) 和热水 (50 °C), 轻微振荡, 记录 0、1、2、3 min 时的溶解状态^[14]。

1.2.8 加速贮藏实验

将 WH-XOS-MR-Zn 原料与颗粒剂置于 60 °C 恒温干燥箱中加速贮藏 10 d, 分别于第 0、2、4、6、8、10 天取样, 观察色泽变化, 测定溶解性、2,2'-联氮-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸) (2,2'-Azino-Bis(3-Ethylbenzothiazoline-6-Sulfonic Acid), ABTS)^[15,16]和 1,1-二苯基-2-三硝基苯肼 (1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl, DPPH) 自由基清除能力^[17,18]及水分含量。

1.2.9 贮藏后品质指标测定

将颗粒剂分装于内镀铝膜的复合牛皮纸袋, 密封后分别置于 4 °C (冷藏)、25 °C (常温) 和 60 °C (加速) 条件下贮藏 20 d。定期取样测定色度 (L 、 a 、 b 值)、总酸含量、还原糖含量及菌落总数^[19]。

1.3 数据分析

所有实验重复 3 次，图表中结果以平均值表示。采用 SPSS 27.0 进行单因素方差分析（Analysis of Variance，ANOVA），并采用 Duncan 法进行多重比较， $P<0.05$ 表示差异显著。采用 Design-Expert 8.0.6 进行响应面分析与模型建立，Origin 2021 作图。

2 结果与讨论

2.1 肽糖美拉德产物-锌复合体系颗粒剂的制备

表 1 不同配料对颗粒剂质量的影响

Table 1 Effects of Different Excipients on Granule Quality

Material	Forming Rate/%	Dissolution Time/(s g ⁻¹)	Hygroscopicity/%	Bulk Density/(g mL ⁻¹)	Angle of Repose/°	Comprehensive Score
麦芽糊精	86.10±0.16 ^c	228.22±0.98 ^c	14.66±0.61 ^b	0.55±0.00 ^a	25.60±0.12 ^c	78.98±0.38 ^b
可溶性淀粉	92.90±0.39 ^b	311.11±4.70 ^a	17.65±0.65 ^a	0.47±0.00 ^c	23.20±0.14 ^d	74.01±0.35 ^c
阿拉伯树胶	94.54±0.11 ^a	170.84±0.71 ^d	7.74±0.77 ^c	0.52±0.00 ^b	26.12±0.22 ^b	91.93±1.33 ^a
纤维素	92.58±3.37 ^b	302.31±2.02 ^b	5.90±5.08 ^d	0.37±0.00 ^d	27.35±0.18 ^a	80.85±1.67 ^b

注：同列不同小写字母表示差异显著（ $P<0.05$ ）。

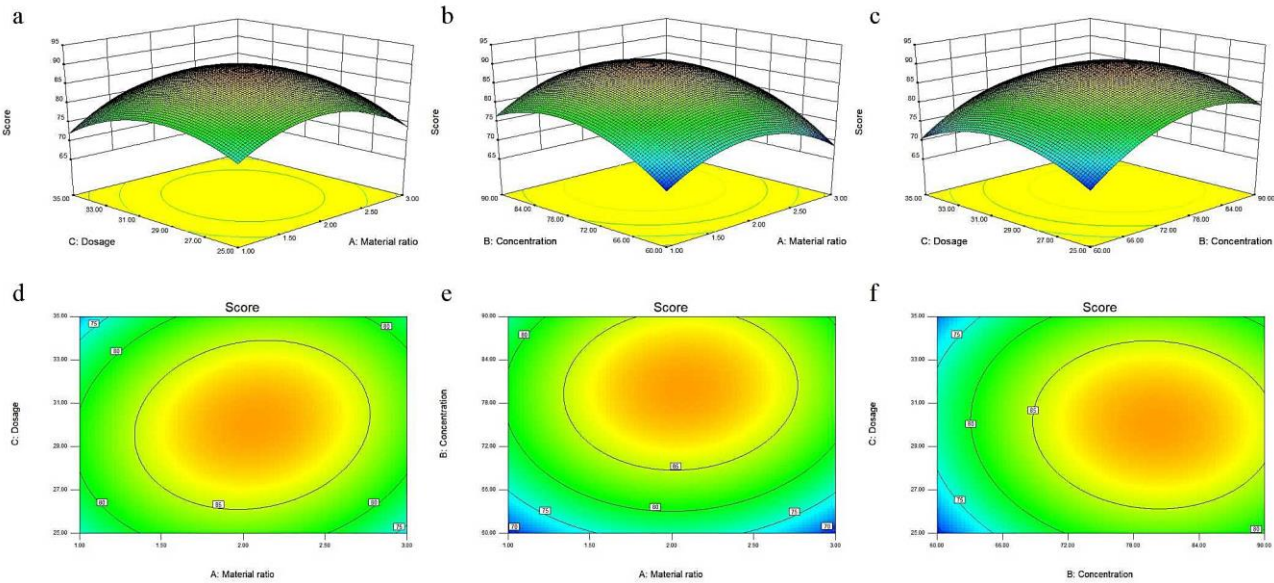


图 1 各因素交互作用对颗粒剂综合评分的影响

Fig.1 Effects of Factor Interactions on the Comprehensive Score of Granules

注：a、b、c 为响应面图；d、e、f 为等高线图。

不同配料制备的 WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂质量指标及综合评分见表 1。由表 1 可知，配料种类显著影响颗粒剂的成型性、溶解性、吸湿性和流动性。以阿拉伯树胶为配料时，颗粒剂成型率最高，为 94.54%，溶化时间最短，为 170.84 s g⁻¹，吸湿率为 7.74%，堆密度为 0.52 g mL⁻¹，休止角为 26.12°，综合评分达到 91.93，显著高于麦芽糊精、可溶性淀粉和微晶纤维素组（ $P<0.05$ ）。从颗粒剂构建角度看，阿拉伯树胶不仅作为成型配料参与湿法制粒，同时可作为天然多糖壁材在 WH-XOS-MR-Zn 颗粒表面形成连续的亲水性保护基质，提高颗粒间黏结力并改善活性锌复合物在水中的再分散行为^[8-10,20-24]。食品级蛋白-多糖复合体系可通过界面稳定、基质包埋和水分散作用改善活性成分的稳定性与应用适配性^[21]。与该特性相对应，本试验中阿拉伯树胶组吸湿率为 7.74%，低于麦芽糊精组的 14.66%和可溶性淀粉组的 17.65%，说明其更有利于降低颗粒体系中的水分迁移和吸湿风险。相比之下，麦芽糊精组虽堆密度较高，但吸湿率达到 14.66%，提示其在高湿环境中可能更易发生水分迁移；可溶性淀粉组溶化时间较长，可能与淀粉颗粒吸水膨胀及颗粒内部扩散阻力增加有关；微晶纤维素组吸湿率最低，但堆密度仅

$0.37 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 且溶化较慢, 说明其更适合作为改善流动性或骨架支撑的配料, 而不利于快速冲调型锌复合颗粒的构建。因此, 选择阿拉伯树胶作为后续响应面优化的主要配料。

响应面三维图(图 1)直观地反映了各因素交互作用对综合评分的影响(具体结果详见补充图)。AC(配料比与湿润剂质量分数)的交互作用曲面较陡峭, 表明二者交互作用对评分影响相对较大。通过模型优化, 得到颗粒剂最佳制备参数为: WH-XOS-MR-Zn 与阿拉伯树胶质量比 2.05:1, 湿润剂体积分数 79.90%, 湿润剂质量分数 30.01%, 预测综合评分为 95.12。为便于操作, 将制备参数修正为配料比 2.05:1, 湿润剂体积分数 80%, 湿润剂质量分数 30%。在此条件下进行验证实验, 所得颗粒剂综合评分为 94.85, 与预测值接近, 证实模型具有较好的可靠性和实际指导意义。

2.2 颗粒剂表征分析

2.2.1 红外光谱分析

颗粒剂在 3417.91 cm^{-1} 附近出现宽峰, 归属于 O-H 和 N-H 伸缩振动, 说明体系中仍保留多糖羟基、肽链氨基以及可能参与锌配位的亲水基团; 1626.91 cm^{-1} 处吸收峰可归属于 C=O 伸缩振动或酰胺相关振动, 1043.98 cm^{-1} 处吸收峰主要与糖苷键 C-O-C 及 C-O 伸缩振动有关。此外, 839.41 cm^{-1} 处出现的中等强度吸收峰为芳香环碳骨架的面外弯曲振动, 其精确位置表明可能存在对位二取代苯环结构。有研究表明, 锌加入后体系 β -折叠比例下降 8.16%、 β -转角比例增加 5.90%、无规卷曲比例增加 2.23%, 说明美拉德产物可通过羰基、氨基等位点与锌发生配位作用, 形成具有锌结合能力的复合物。因此, 本研究中颗粒剂保留上述特征峰, 说明阿拉伯树胶辅助制粒主要起到物理成型与基质保护作用, 并未改变 WH-XOS-MR-Zn 作为活性锌复合核心的基本结构基础。

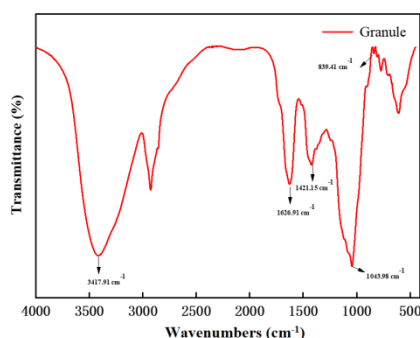


图 2 颗粒剂红外光谱图

Fig.2 The FTIR spectra of Granule

2.2.2 X 射线衍射分析

X 射线衍射结果见图 3。由图 3 可知, WH-XOS-MR-Zn 原料和 WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂均未出现尖锐、规则的强晶体衍射峰, 而主要表现为较宽的弥散衍射特征, 说明样品整体结晶度较低, 主要以无定形态存在。与硫酸锌等无机锌盐通常具有明显晶体衍射峰不同, 本研究所得颗粒剂中未观察到游离锌盐的特征晶体峰, 表明锌元素在颗粒体系中并非以简单游离无机盐晶体形式析出, 而更可能以非晶态分散或配位结合状态存在于 WH-XOS-MR-Zn 及阿拉伯树胶形成的复合基质中。

结合肽-矿物复合物的形成机制分析, Sun 等^[3]指出, 食源性肽分子中氨基、羧基和羰基等含氮、含氧官能团可作为金属离子的潜在配位位点, 与矿物元素发生络合或螯合作用, 进而形成相对稳定的肽-矿物复合物。本研究中, WH-XOS-MR-Zn 来源于南美白对虾水解肽与低聚木糖美拉德反应产物, 其结构中可能含有肽链氨基、羧基、酰胺羰基以及美拉德反应引入或暴露的羰基、羟基等活性基团, 这些基团可为 Zn^{2+} 提供配位结合位点。因此, XRD 图谱中未出现明显锌盐晶体峰, 说明锌可能被上述配位基团结合并分散于美拉德产物网络中, 而不是在制粒或干燥过程中重新结晶析出。

此外, 阿拉伯树胶作为颗粒剂辅料, 具有良好的亲水性、成膜性和多糖基质包埋作用, 可在湿法制粒过程中促进 WH-XOS-MR-Zn 均匀分散, 并在干燥后形成一定的物理保护结构。颗粒剂与 WH-XOS-MR-Zn 原料的 XRD 图谱未发生明显晶型转变, 说明湿法制粒过程未破坏 WH-XOS-MR-Zn 原有的非晶态分散特征, 也未诱导锌盐晶

体析出。该结果与 FT-IR 中 O-H/N-H、C=O 和 C-O-C 等特征吸收峰仍然存在的结果相互印证,说明颗粒剂中锌元素可能通过“配位结合+基质包埋”的形式稳定存在。对于矿物元素补充剂型而言,这种非晶态或配位分散状态有利于提高锌在食品基质中的相容性,降低无机锌盐直接析出或团聚的风险,从而为 WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂的稳定贮藏和快速复溶提供结构基础。

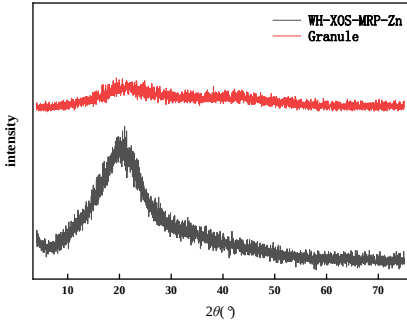


图 3 WH-XOS-MR-Zn 复合物与颗粒剂 XRD 衍射结果

Fig.3 The XRD patterns of WH-XOS-MR-Zn complex and Granule

2.2.3 能谱分析

EDS 分析结果 (图 4) 显示,阿拉伯树胶配料本身未检测到锌元素信号,而 WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂在能量约 1.00 keV 处出现了明显的 Zn 特征峰,证实锌元素被成功负载于颗粒剂中。结合 FT-IR 和 XRD 结果可知,颗粒剂并非简单的无机锌盐与配料混合物,而是以 WH-XOS-MR-Zn 为活性核心、阿拉伯树胶为成型与保护基质构建的固体颗粒剂。该结构设计兼具“锌配位稳定”和“颗粒基质保护”两层作用:前者有助于维持锌与美拉德产物之间的结合状态,后者有助于改善粉体加工性、冲调性和贮藏稳定性。与普通锌盐补充剂相比,食品源肽/美拉德产物锌复合物的优势在于其可利用食源性配体降低游离锌离子刺激性,并提高其在食品体系中的分散与应用潜力。

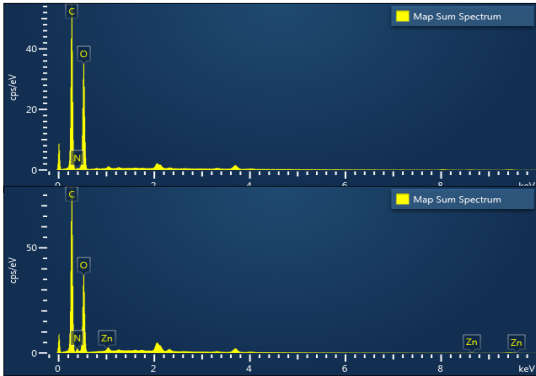


图 4 阿拉伯树胶与颗粒剂能谱结果

Fig.4 EDS analysis of Gum Arabic and Granule

2.3 颗粒剂溶解性

颗粒剂在不同水温下的溶解状态见图 5。结果显示,颗粒剂在 50 °C 热水中 1 min 内即可完全溶解,溶液状态均匀透明;在 10 °C 冷水中虽溶解速度相对较慢,但 3 min 内也可完全溶解,未观察到明显结块、沉淀或悬浮物。该结果说明阿拉伯树胶辅助制粒并未牺牲 WH-XOS-MR-Zn 的水分散性,反而通过改善颗粒粒径、降低细粉飞散和提高亲水基质完整性,使其更适合固体饮料或即冲型营养补充产品。作为颗粒剂,颗粒剂的快速溶解不仅关系到消费者冲调体验,也会影响活性锌复合物进入胃肠环境前的初始分散状态。阿拉伯树胶良好的亲水性和水化能力可促进水分进入颗粒内部,使颗粒在冲调过程中快速崩解并分散 WH-XOS-MR-Zn。食品级生物聚合物复合体系的研究表明,亲水性多糖基质可通过改善分散性和物理稳定性提升活性成分在食品体系中的应用适配性^[20,24,25]。因此,该颗粒剂在冷热水中的快速溶解性为其作为即冲型食源性锌补充剂奠定了应用基础。Arumugham 等^[22]采用麦芽糊精/阿拉伯树胶二元壁材制备枣果提取物粉末,所得粉末溶解度为 90.00%~92.00%,说明阿拉伯树胶复合壁

材有利于提高食品粉体的水分散性。本试验中,WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂在 50 ℃热水中 1 min 内完全溶解,在 10 ℃冷水中 3 min 内完全溶解;同时,阿拉伯树胶组溶化时间为 170.84 s g⁻¹,短于麦芽糊精组的 228.22 s g⁻¹和可溶性淀粉组的 311.11 s g⁻¹。上述结果说明,阿拉伯树胶不仅可作为包埋壁材提高体系分散性,也能在湿法制粒中兼顾颗粒成型和复溶性能。

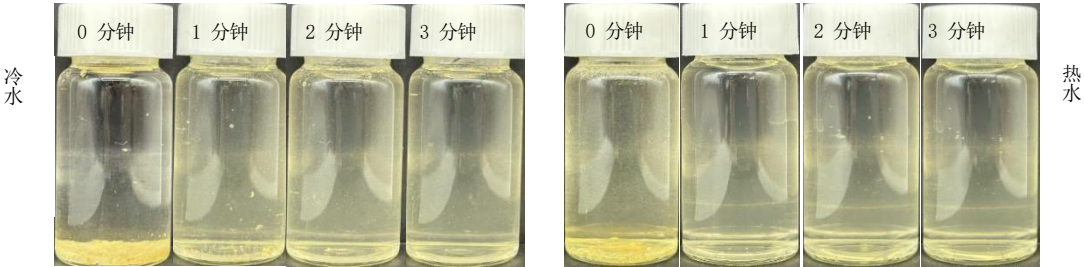


图 5 颗粒剂在冷水 (10 ℃) 与热水 (50 ℃) 中的溶解性

Fig.5 Solubility of granules in cold water (10 ℃) and hot water (50 ℃)

2.4 加速贮藏稳定性

2.4.1 外观与溶解性变化

60 ℃加速贮藏过程中,WH-XOS-MR-Zn 原料粉末与颗粒剂均出现不同程度色泽加深,说明高温条件下体系中仍可能发生非酶褐变、氧化或美拉德后续反应。然而,两者在外观稳定性上存在明显差异:原料粉末在贮藏后出现较明显结块,而颗粒剂整体形态保持相对完整,未出现严重黏连或坍塌(图 6)。该现象表明,将 WH-XOS-MR-Zn 制备成颗粒剂后,阿拉伯树胶形成的基质结构能够降低粉末间直接接触和水分迁移造成的团聚风险。美拉德反应产物在食品体系中既可提供抗氧化活性,也可能在高温贮藏中继续参与褐变过程,因此稳定化载体对控制其品质变化尤为重要。溶解性测试结果显示,贮藏 10 d 后两者仍可在规定时间内溶解,但颗粒剂复溶后溶液更均匀,提示颗粒剂在加速贮藏后仍能保持较好的再分散性。由此可见,颗粒化处理不仅改善了 WH-XOS-MR-Zn 的使用便利性,也提高了其在高温胁迫下的物理稳定性。Mkhari 等^[26]采用阿拉伯树胶和麦芽糊精包埋甜菜根提取物时发现,不同壁材粉末均存在一定团聚现象,且混合生物聚合物粉末团聚更明显。本试验中,60 ℃贮藏 10 d 后 WH-XOS-MR-Zn 原料出现较明显结块,而颗粒剂仍保持相对完整形态;结合颗粒剂水分含量仅由 2.98%升至 5.01%,低于原料粉末由 3.12%升至 6.85%的变化幅度,说明湿法制粒形成的阿拉伯树胶基质有助于降低粉体间直接黏连和水分迁移风险。Nooshkam 等^[24]指出,美拉德反应产物在高温条件下可能继续发生氧化和褐变,因此颗粒剂在外观和复溶性方面的保持,体现了基质包埋对 WH-XOS-MR-Zn 高温贮藏品质变化的缓冲作用。

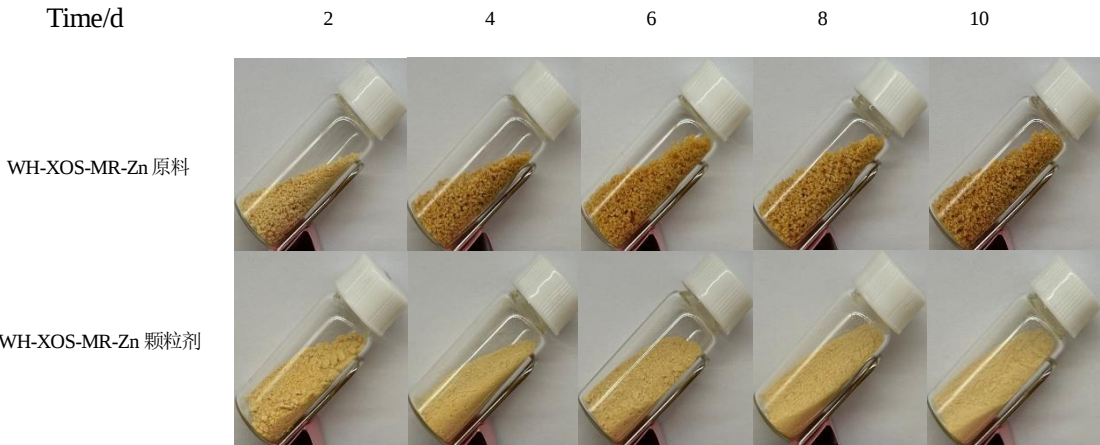


图 6 加速贮藏期间样品外观变化

Fig.6 Appearance Changes of Samples During Accelerated Storage

2.4.2 自由基清除能力变化

如图 7 所示, 随贮藏时间延长, WH-XOS-MR-Zn 原料与颗粒剂的 ABTS 和 DPPH 自由基清除能力均呈下降趋势, 说明高温条件会削弱体系中部分抗氧化活性组分。美拉德反应产物的抗氧化作用通常与还原酮类、褐变聚合物、含氮杂环化合物及金属离子螯合能力有关, 可通过清除自由基、终止自由基链式反应和螯合促氧化金属离子发挥作用^[25]。原料粉末贮藏 10 d 后 ABTS 和 DPPH 自由基清除能力分别下降 37.96% 和 25.70%, 而颗粒剂仅下降 14.18% 和 6.34%, 对应保留率分别达到 85.82% 和 93.66%。颗粒剂较高的自由基清除能力保留率说明, 阿拉伯树胶基质可能通过降低氧气和水分接触、减少活性位点暴露, 从而延缓 WH-XOS-MR-Zn 活性结构的损失。这表明阿拉伯树胶颗粒基质可有效减缓 WH-XOS-MR-Zn 抗氧化活性的损失。其机制可能包括: 一是颗粒剂较致密的空间结构降低了活性位点与氧气、水分的直接接触; 二是阿拉伯树胶基质对 WH-XOS-MR-Zn 形成物理包埋, 减缓高温下氧化和进一步褐变反应; 三是颗粒化后粉体比表面积和吸湿团聚程度降低, 从而减少活性组分暴露^[24,26]。因此, WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂可被视为具有保护性释放与稳定化功能的食源性锌补充颗粒剂。

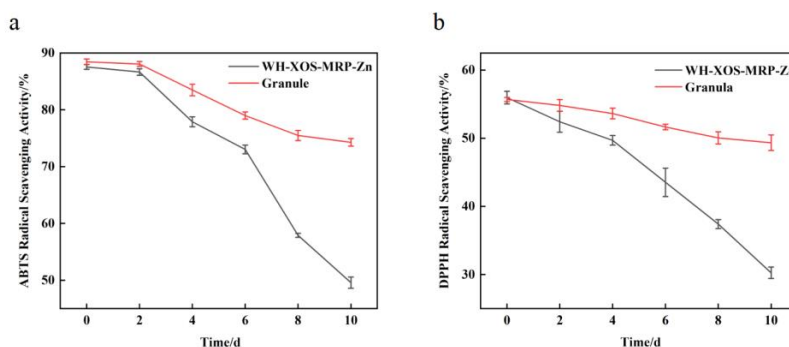


图 7 加速贮藏期间样品自由基清除能力变化

Fig.7 Changes in Radical Scavenging Activities of Samples During Accelerated Storage

注: a 为 ABTS 自由基清除能力; b 为 DPPH 自由基清除能力。

2.4.3 水分含量变化

如图 8 所示, 贮藏期间原料与颗粒剂的水分含量均有所上升, 这可能是因为高温使得二者物理性质改变, 挥发性成分有所损失同时, 结合水变为游离水, 导致水分含量增加, 但颗粒剂的上升速率更慢。贮藏 10 d 后, 原料水分含量从 3.12% 升至 6.85%, 而颗粒剂从 2.98% 升至 5.01%, 颗粒剂水分含量升幅低于原料粉末, 且仍低于固体饮料相关标准中 7% 的限值^[27,28]。颗粒剂较低的吸湿升幅可能与阿拉伯树胶形成的连续保护基质有关: 一方面, 阿拉伯树胶在颗粒表面形成包覆层, 可降低 WH-XOS-MR-Zn 粉体直接暴露于外界环境的程度; 另一方面, 颗粒成型降低了细粉比例和粉体间毛细吸水效应, 从而减缓高温条件下水分迁移和结块。阿拉伯树胶作为食品包埋壁材时常被用于提高活性物质的贮藏稳定性和加工适应性。因此, 水分含量结果进一步证明, 颗粒化处理可通过降低吸湿与结块风险提高 WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂的货架期稳定性。

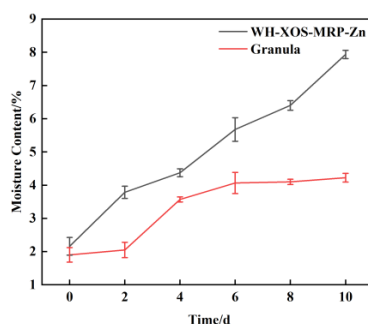


图 8 加速贮藏期间样品水分含量变化

Fig.8 Changes in Moisture Content of Samples During Accelerated Storage

2.4.4 色泽变化

由图 9 可知, 在不同温度下贮藏 20 d, 颗粒剂的 L 值 (亮度) 均下降, b 值 (黄蓝度) 和 a 值 (红绿度) 总体上升, 表明颗粒剂颜色变深、偏棕黄色。温度越高, 变化越显著, 60 °C 贮藏组色差变化最大, 这与美拉德反应

产物在高温下继续发生褐变有关^[25,29]。25℃贮藏组色泽相对稳定,略有褐变但仍较鲜亮。WH-XOS-MR-Zn 本身来源于肽糖美拉德产物,体系中含有还原糖、氨基化合物及美拉德中间产物,高温贮藏时可能继续发生美拉德后续反应、糖降解或氧化聚合,使褐色物质逐渐积累。美拉德反应产物中的类黑精等高分子褐变产物既与颜色加深有关,也可能贡献一定抗氧化能力。食品载体体系研究普遍认为,生物聚合物载体可通过屏障保护和基质限制作用提高活性成分的热稳定性、氧化稳定性和贮藏稳定性。结合前述抗氧化结果可知,颗粒剂虽在高温下发生一定褐变,但仍能较好保持自由基清除能力。实际产品开发中,应优先选择常温、避光、低湿和密封包装条件,以减少高温诱导的褐变和感官变化。

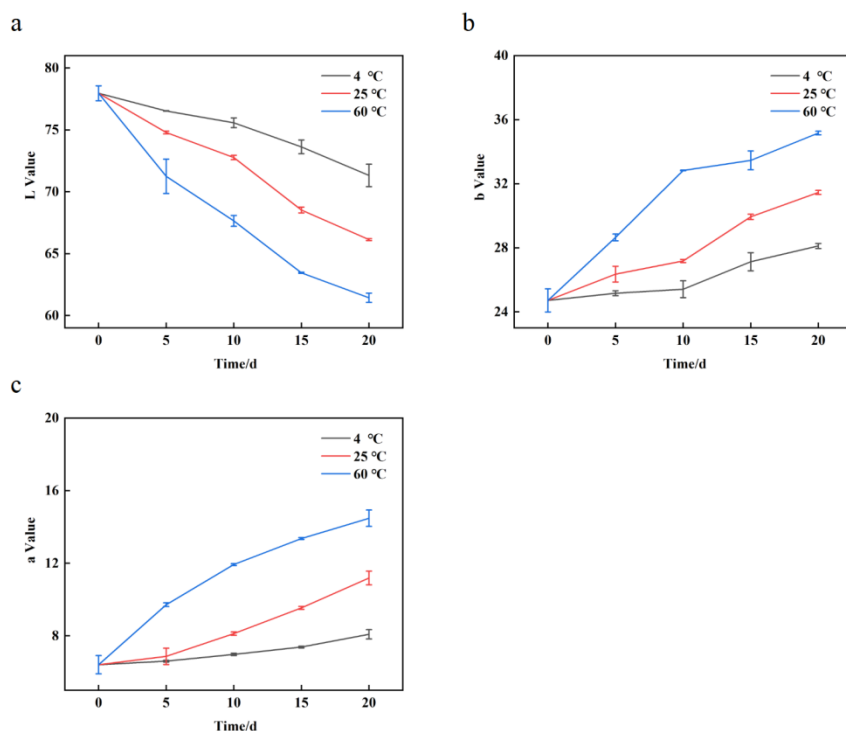


图9 密封包装贮藏期间颗粒剂色泽变化

Fig.9 Color Changes of Granules During Sealed Package Storage

注: a 为 L 值; b 为 b 值; c 为 a 值。

2.4.5 总酸与还原糖含量变化

如图 10a 所示,在不同贮藏温度条件下(4、25 和 60℃),颗粒剂还原糖含量均呈下降趋势,且 60℃下降最明显,由 5.09 g/100 g 降至 3.10 g/100 g,表现出明显的温度依赖性。还原糖下降可能与贮藏过程中残余羰基与氨基化合物继续参与美拉德反应有关,也可能与高温下糖类氧化、降解和聚合反应有关。对于肽糖美拉德锌复合体系而言,还原糖不仅是褐变反应底物,也参与构建糖肽复合物的亲水性和空间结构,因此其变化可作为评价贮藏化学稳定性的重要指标。如图 10b 所示,颗粒剂总酸含量随贮藏时间延长总体上升,60℃组变化更明显,可能与糖类和肽类组分在高温下发生氧化裂解、酸性小分子生成及美拉德后续反应有关。食品贮藏中非酶褐变常伴随还原糖消耗、酸度变化和色泽加深等现象。本研究中,还原糖下降、总酸升高和色泽加深具有一致趋势,说明温度是影响 WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂化学稳定性的关键因素。25℃组变化相对缓慢,提示该封闭条件可满足短期常温贮藏需求;而 60℃更适合作为加速评价条件,不宜作为实际贮藏推荐温度。张锐等在沙棘复合饮料贮藏研究中指出,还原糖和游离氨基酸是引起非酶褐变的主要因素,且低温贮藏过程中褐变指数较小。本试验中,颗粒剂还原糖含量在 60℃下由 5.09 g/100 g 降至 3.10 g/100 g,降幅为 39.10%,并与色泽加深和总酸升高趋势相对应,说明高温加速了残余羰基与氨基化合物的持续反应。与低温褐变较弱的文献结论相对应,4℃和 25℃组还原糖消耗及总酸变化较 60℃缓慢,提示常温或低温密封包装更适合作为实际贮藏条件。

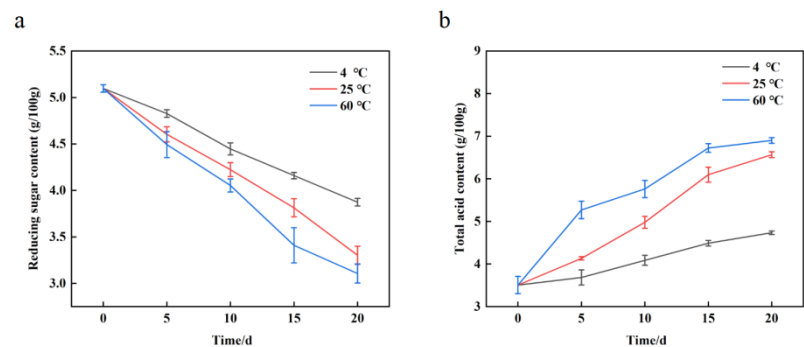


图 10 密封包装贮藏期间颗粒剂还原糖和总酸含量变化

Fig.10 Changes in Reducing Sugar and Total Acid Contents of Granules During Sealed Package Storage

注：a 为还原糖含量；b 为总酸含量。

2.4.6 微生物指标变化

由表 2 可知，密封包装贮藏期间颗粒剂菌落总数整体维持在较低水平，20 d 后 4、25 和 60 °C 组菌落总数分别为 1.81、2.16 和 1.83 lg CFU/g，均远低于《NY/T 1323-2017 绿色食品 固体饮料》相关限量要求^[30]，说明该颗粒剂在内镀铝膜复合牛皮纸袋密封包装条件下具有较好的卫生安全性。不同温度下菌落总数变化存在差异：25 °C 组菌落增长相对较快，可能与该温度更适合部分环境微生物缓慢增殖有关；4 °C 组增长较慢，主要与低温抑制微生物代谢和繁殖有关；60 °C 组菌落总数也维持较低水平，可能是高温对微生物具有抑制或灭活作用。但需要注意的是，60 °C 虽然有利于控制微生物增长，却会加速褐变、还原糖消耗和总酸升高，因此不能作为产品推荐贮藏温度。综合色泽、化学指标和微生物结果，WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂更适宜采用密封、防潮、避光和常温或低温条件贮藏，以兼顾该颗粒剂的安全性与品质稳定性。

表 2 密封包装贮藏期间颗粒剂菌落总数变化

Table 2 Changes in Total Bacterial Count of Granules During Sealed Package Storage

	Storage Temperature /°C	Time/d				
		0	5	10	15	20
Total Bacterial Count/[lg CFU/g]	4	1.00	1.15	1.48	1.77	1.81
	25	1.00	1.38	1.67	1.98	2.16
	60	1.00	1.18	1.34	1.54	1.83

3 结论

WH-XOS-MR-Zn 颗粒剂经湿法制粒制备效果良好，阿拉伯树胶为较适宜配料。WH-XOS-MR-Zn 与阿拉伯树胶质量比 2.05:1、湿润剂体积分数 80%、湿润剂质量分数 30%，该条件下颗粒剂综合评分为 94.85，且可在冷、热水中 3 min 内完全溶解。结构表征结果显示，锌元素成功负载，并以非晶态或配位结合形式分散于颗粒基质中。稳定性评价结果显示，与 WH-XOS-MR-Zn 原料相比，颗粒剂在 60 °C 加速贮藏过程中具有更好的形态稳定性、自由基清除能力保留率 and 水分控制能力；密封包装贮藏 20 d 后，颗粒剂菌落总数仍处于较低水平，25 °C 条件下品质变化相对缓慢。综上，阿拉伯树胶辅助湿法制粒可改善 WH-XOS-MR-Zn 的成型性、冲调性、活性保持率和贮藏稳定性，为食源性锌补充固体剂型开发提供理论依据和技术参考。

参考文献

[1] KING J C, BROWN K H, GIBSON R S, et al. Biomarkers of nutrition for development (BOND)-zinc review [J]. The Journal of Nutrition, 2016, 146(4): 858S-885S.

[2] LÖNNERDAL B. Dietary factors influencing zinc absorption [J]. The Journal of Nutrition, 2000, 130(5 Suppl): 1378S-1383S.

[3] SUN X, SARTESHNIZI R A, BOACHIE R T, et al. Peptide-mineral complexes: Understanding their chemical interactions, bioavailability, and potential application in mitigating micronutrient deficiency [J]. Foods, 2020, 9(10): 1402.

[4] WANG R, YE M, ZHU S, et al. Development, characterization and in vivo zinc absorption capacity of a novel soy meal hydrolysate-zinc

- complexes [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 10: 1211609.
- [5] DOU S, YU X, XU Y, et al. Preparation and characterization of white shrimp hydrolysate-xylooligosaccharide Maillard products and their in vivo promotive effects of zinc absorption in mice [J]. *Food & Function*, 2024, 15(23): 11726-11739.
- [6] 黄倩萌,赵祥程,丁劲松.细粒剂的制备工艺研究及应用进展[J].*中南药学*,2025,23(1):165-173.
- [7] SHANMUGAM S. Granulation techniques and technologies: Recent progresses [J]. *BioImpacts*, 2015, 5(1): 55-63.
- [8] AL-HAMAYDA A, ABU-JDAYIL B, AYYASH M, et al. Advances in microencapsulation techniques using Arabic gum: A comprehensive review [J]. *Industrial Crops and Products*, 2023, 205: 117556.
- [9] MCNAMEE B F, O'RIORDAN E D, O'SULLIVAN M. Emulsification and microencapsulation properties of gum Arabic [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(11): 4551-4555.
- [10] MCNAMEE B F, WHITE L E, O'RIORDAN E D, et al. Effect of partial replacement of gum Arabic with carbohydrates on its microencapsulation properties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(7): 3385-3388.
- [11] 毛跟年,侯景龙,胡媛,等.葛根颗粒剂的制备及其体外酶活性研究[J].*食品科技*,2020,45(9):86-94.
- [12] 国家药典委员会.中华人民共和国药典:四部[M].北京:中国医药科技出版社,2020.
- [13] WOUMBO C Y, KUATE D, KLANG M J, et al. Valorization of *Glycine max* (soybean) seed waste: Optimization of the microwave-assisted extraction (MAE) and characterization of polyphenols from soybean meal using response surface methodology (RSM) [J]. *Journal of Chemistry*, 2021, 2021: 4869909.
- [14] 韩业明.阿魏菇多糖可溶液剂制备及其对植物病害的防治效果[D].石河子:石河子大学,2023.
- [15] KENNAS A, AMELLAL-CHIBANE H, KESSAL F, et al. Effect of pomegranate peel and honey fortification on physicochemical, physical, microbiological and antioxidant properties of yoghurt powder [J]. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 2020, 19(1): 99-108.
- [16] 刘雨诗,刘娟汝,张存艳.微波萃取葛根总黄酮工艺及其抗氧化活性研究[J].*时珍国医国药*,2020,31(1):68-72.
- [17] PRAMANIK S S, SUR T K, DEBNATH P K, et al. Antioxidant and antistress activities of standardized *Pueraria tuberosa* (Roxb. ex Willd.) DC tuber root extract in Wistar rats [J]. *Inventi Rapid: Ethnopharmacology*, 2010, 2010: 9175.
- [18] BAN Q, LIU Z, YU C, et al. Physicochemical, rheological, microstructural, and antioxidant properties of yogurt using monk fruit extract as a sweetener [J]. *Journal of Dairy Science*, 2020, 103(11): 10006-10014.
- [19] 宋永程,王晓琼,唐玲玲.超高压对苦笋复合果蔬汁饮料品质的影响[J].*食品与发酵工业*,2020,46(18):173-179.
- [20] ZABOT G L, RODRIGUES F S, ODY L P, et al. Encapsulation of bioactive compounds for food and agricultural applications [J]. *Polymers*, 2022, 14(19): 4194.
- [21] SUN X, WANG H, LI S, et al. Maillard-type protein-polysaccharide conjugates and electrostatic protein-polysaccharide complexes as delivery vehicles for food bioactive ingredients: Formation, types, and applications [J]. *Gels*, 2022, 8(2): 135.
- [22] ARUMUGHAM T, KRISHNAMOORTHY R, ALYAMMAHI J, et al. Spray dried date fruit extract with a maltodextrin/gum Arabic binary blend carrier agent system: Process optimization and product quality [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 238: 124340.
- [23] REZAGHOLIZADE-SHIRVAN A, AFSHARI H, SHAHIDI S A, et al. Bioactive compound encapsulation: Characteristics, applications in food systems, and implications for human health [J]. *Food Chemistry*, 2024, 463: 141309.
- [24] NOOSHKAM M, VARIDI M, BASHASH M. The Maillard reaction products as food-borne antioxidant and antibrowning agents in model and real food systems [J]. *Food Chemistry*, 2019, 275: 644-660.
- [25] MCCLEMENTS D J. Advances in nanoparticle and microparticle delivery systems for increasing the dispersibility, stability, and bioactivity of phytochemicals [J]. *Biotechnology Advances*, 2020, 38: 107287.
- [26] MKHARI T, KASEKE T, FAWOLE O A. Encapsulation of betalain-rich extract from beetroot postharvest waste using a binary blend of gum Arabic and maltodextrin to promote a food circular bioeconomy [J]. *Frontiers in Nutrition*, 2023, 10: 1235372.
- [27] 郑敏.葛根固体饮料的制备及货架期预测研究[D].恩施:湖北民族大学,2023.
- [28] GB/T 29602-2013 固体饮料[S].
- [29] 张锐,郎春田,陈玉成,等.沙棘复合饮料在贮藏中非酶褐变机理研究[J].*食品研究与开发*,2015,36(6):105-109.
- [30] NY/T 1323-2017.绿色食品 固体饮料[S].