

基质对糖玻璃化甜橙油胶囊形成的影响

Effect of matrix on glassy carbohydrate products comprising sweet orange oil

常大伟 刘树兴 刘宁

CHANG Da-wei LIU Shu-xing LIU Ning

(陕西科技大学食品与生物工程学院, 陕西 西安 710021)

(School of Food and Biological Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, Shaanxi 710021, China)

摘要:挤压法制备糖玻璃化胶囊是一种适合热敏性物质包埋的低温胶囊化方法。基质的选择是胶囊化中重要的影响因素。试验设定挤压腔各段温度分别为 T_1 (65 °C), T_2 (85 °C), T_3 (105 °C) 和 T_4 (95 °C), 螺杆转速为 60 r/min, 喂料速度为 1.2 kg/h, 以麦芽糊精及添加蔗糖和变性淀粉的麦芽糊精为基质, 以甜橙油为芯材, 制备糖玻璃化胶囊, 考察不同基质对糖玻璃化甜橙油胶囊形成的影响。结果表明: 所选配方挤压所得产品均以无定型形式存在。当以单一麦芽糊精为基质时, 所得胶囊的玻璃化转变温度为 48.52 °C。在所选麦芽糊精基质的基础上, 添加蔗糖和变性淀粉, 所得胶囊的玻璃化转变温度分别降低和增加。热重分析表明, 随着温度升高, 胶囊的玻璃化结构逐渐被破坏, 精油逐渐释放, 其中复合基质比单一基质的芯材释放速度更慢, 尤其是添加变性淀粉组。扫描电子显微镜结果表明, 甜橙油主要以小液滴形式分散于玻璃化基质中。

关键词: 挤压法; 玻璃化; 胶囊; 基质; 麦芽糊精; 香精油

Abstract: Encapsulation in glassy carbohydrates via extrusion is the low temperature technology and considered to be suitable for encapsulating heat-sensitive materials. The selection of matrix is the important factor. The temperatures of extruder barrel were T_1 (65 °C), T_2 (85 °C), T_3 (105 °C) and T_4 (95 °C). Screw speed was 60 r/min and the feeding speed was 1.2 kg/h. The effects of matrix including maltodextrin, maltodextrin added sucrose and maltodextrin added modified starch on the extrudates was investigated. The results showed that the extruded products were the glassy state. The glass transition temperature (T_g) of the extrudate used maltodextrin as only matrix were 48.52 °C. Adding sucrose to maltodextrin made T_g of extrudate decrease. While adding modified starch to maltodextrin made T_g of extrudate increase. With the temperature increasing, the

glassy state was destroyed and orange oil released gradually from thermogravimetric analysis. The release rate of orange oil was slower from composite matrix than single matrix. The results of scanning electron micrographs showed that orange oil was dispersed with small oil drops in glassy carbohydrates.

Keywords: extrusion; glassy; capsule; matrix; maltodextrin; flavor oil

甜橙为芸香科柑橘属, 常绿小乔木。甜橙油属挥发性精油, 其诸多组分对 pH、光、热、氧敏感。对甜橙油进行胶囊化可以对其进行保护, 从而避免其挥发或受到外界热、水和氧气等作用而发生降解反应。目前制备甜橙油微胶囊的方法有喷雾干燥法、纳米乳状液法、复合凝聚法、挤压法等^[1,2]。喷雾干燥法适于工业化生产, 但其加工温度较高且易接触氧气, 影响胶囊品质; 纳米乳状液法可提高甜橙油的稳定性和对甜橙油进行控释, 但其更适用于液态体系; 复合凝聚法可制备耐高温且可控释的胶囊, 因固化剂多为有机溶剂, 因此该方法的难点是选择合适的食品级的固化剂。挤压糖玻璃化技术是一种适合于热敏性物质包埋的低温胶囊化技术, 也是最有前景的香精香料的胶囊化方法之一^[3]。玻璃化转变的性质和分子的流动性密切相关, 通常是通过将熔融物快速冷却到某一温度以至于熔融物中的分子没有充分时间调整进而冻结在它们原来的位置。糖玻璃化包埋香精油的工艺主要以挤压法为主, 挤压法制备的胶囊具有表面积小, 可防止芯材挥发和氧气进入, 操作温度低及使芯材有效分散等优势^[4-6]。在挤压糖玻璃化胶囊中, 基质是影响糖玻璃化胶囊形成及胶囊稳定性的一个主要因素。有研究^[7]报道, 相对于混合糖形成的糖玻璃, 只采用单一糖的糖玻璃的稳定性会下降。混合糖基质形成糖玻璃化胶囊稳定性更高的原因可能是因为采用混合糖时, 不同糖分子间会互相影响使得形成的糖玻璃更不易恢复结晶的排列结构^[7]。不同的碳水化合物具有不同的理化性质, 其中物理性质决定了它们对芯材在基质中传质(进出)的影响。化学性质方面, 碳水化合物是由水合的碳骨架构成, 这些骨架除了提供一些很弱的氢键结合,

基金项目: 陕西省科技厅项目(编号: 2012JQ3013); 陕西科技大学博士科研启动基金(编号: BJ11-13); 陕西科技大学校内项目(编号: 2012SB018)

作者简介: 常大伟(1978—), 男, 陕西科技大学讲师, 博士。

E-mail: cdw1860@126.com

收稿日期: 2015-05-13

一般不与其他物质发生化学结合。研究^[2]表明,一些碳水化合物的支链可以为化学相互作用提供可电离的基团(NH_4^+ , COO^-)、肽或蛋白质以及一些亲脂性基团;另一些碳水化合物则会呈现出能提供疏水结合部位的构象形式(如可以结合疏水风味分子的蔗糖束、环糊精的疏水中心等)。

本试验主要研究单一麦芽糊精的基质、麦芽糊精与大分子或小分子碳水化合物复配基质对挤压糖玻璃化甜橙油胶囊形成的影响。着重研究不同的基质组成对糖玻璃化胶囊性质的影响,旨在胶囊的稳定化、配方的设计和相关模型的建立提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

麦芽糊精:DE 值 10~15,山东保龄宝生物股份有限公司;

甜橙油:上海九橙实业有限公司;

大豆卵磷脂:上海康诺诺信食品有限公司;

变性淀粉(CAPSUL):国民淀粉公司;

蔗糖:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

挤压机:HAAKE PolyLab System, PTW24/25D 型,美国 Thermo Electron 公司;

高速混合机:DFY-500 型,浙江温岭市大德中药机械有限公司;

X-射线衍射仪:D/Max-2200PC 型,日本理学(Rigaku)公司;

场发射扫描电镜:S4800 型,日本理学公司;

差式扫描量热仪:Pyris 1 型,美国 PerkinElmer 公司;

同步综合热分析仪:STA409PC 型,德国耐驰公司。

1.3 试验方法

1.3.1 试验配方和预混合 根据预试验,制备 4 种配方的样品,每个样品总重量 1 000 g,具体配方见表 1。

表 1 挤压配方的成分

Table 1 Composition of each formulation prepared for extrusion % (m/m)

组别	麦芽糊精	变性淀粉	蔗糖	甜橙油	水	大豆卵磷脂
配方 1	84	0	0	10	5	1
配方 2	74	0	10	10	5	1
配方 3	74	10	0	10	5	1
配方 4	64	20	0	10	5	1

1.3.2 工艺流程

甜橙油、水、乳化剂制备乳状液
碳水化合物基质混合
→ 高速分散机进行混合 →
挤压 → 切割、冷却、包装 → 挤压糖玻璃化甜橙油香精胶囊

1.3.3 操作要点

(1) 挤压预混料的配制:首先以大豆卵磷脂为乳化剂,将甜橙油和水混合后,利用玻璃棒逐渐搅拌制成膏状的乳状液,麦芽糊精或麦芽糊精与变性淀粉或麦芽糊精与蔗糖在高速混合机中(DFY-500)(电机转速 25 000 r/min)进行混合,然后将含有甜橙油的乳状液加入到混合物中再次进行混合,

每次混合约 10 s,混合 4 次,将得到的混合物料过 30 目筛即为挤压预混料。

(2) 挤压工艺条件:试验中使用的模头尺寸为 3 mm。挤压机的长径比为 24:1,螺杆长度为 600 mm。挤压腔从入料口到模头共分为四段(T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4),挤压过程中挤压腔各段温度分别设定为 T_1 (65 ℃), T_2 (85 ℃), T_3 (105 ℃) 和 T_4 (95 ℃)。螺杆转速为 60 r/min,喂料速度为 1.2 kg/h。挤出的胶囊产品在模头处采用切刀进行切割,置于自然条件下冷却,采用隔湿隔气的材料密封包装。

1.3.4 测定方法

(1) 挤压产品的玻璃化转变温度的测定:参照文献[8]。

(2) 热重测定:采用同步综合热分析仪进行分析。称取约 5 mg 样品加到坩埚中,升温速率为 10 ℃/min,从 25 ℃ 升温到 400 ℃,氮气流量为 30 mL/min,测定样品的热失重(TG)曲线。

(3) 挤压胶囊产品的扫描电子显微镜分析:取样品的横断面,用四氧化锇气体固定。将样品置于样品台上,用离子溅射镀膜再进行电镜观察。挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品横切面的扫描电子显微镜图的放大倍数为 5 000 倍。

(4) X-射线衍射:分别对蔗糖、变性淀粉和 4 个配方的挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品进行 X-射线衍射分析,测定方法参照文献[9]。

1.3.5 数据分析 使用 Origin V. 8.0 软件(OriginLab Corporation, Nothampton, MA 01060 USA)对数据进行分析。

2 结果与讨论

2.1 X-射线衍射结果分析

X-射线衍射技术可用于推测聚合物基质中芯材性质的研究^[9]。图 1 为蔗糖、变性淀粉和 4 个配方的挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品的 X-射线衍射结果。由图 1 可知,蔗糖在 2θ 角为 10.3°,17.3°,25.24°,48.19°等处具有明显的特征结晶峰,是一个具有明显结晶结构的物质。所采用的变性淀粉 CAPSUL 淀粉在 2θ 角为 15.3°,17.1°,18.2°,23.5°处有强衍射峰,说明也具有结晶结构的物质,并且研究^[10]也表明该淀粉为典型 A-型淀粉。由图 1 还可知,经过挤压后,蔗糖和变性淀粉的特征结晶峰都消失了,说明挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品中蔗糖和变性淀粉并不是以结晶态的形式存在,而是形成了玻璃态结构。

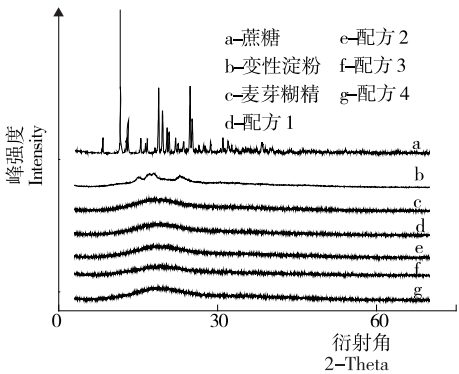


图 1 不同样品的 X-射线衍射图谱

Figure 1 The X-ray diffraction spectra of different samples

2.2 挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品的玻璃化转变温度

玻璃态也被称为非晶态或无定形态,当聚合物在玻璃态时,链段处于低能量被冻结状态,其特征温度为玻璃化转变温度(T_g),它是影响产品质量最重要的指标。图 2 为不同配方的挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品的玻璃化转变温度。由图 2 可知,以麦芽糊精为基质时, T_g 为 48.52 °C,添加蔗糖后 T_g 有所下降,而添加变性淀粉后 T_g 有所上升。根据 Gardon-tailor 公式,分子量和 T_g 有一定相关性,在其他条件不变时,分子量大的成分具有更大的 T_g [11, 12]。

当贮藏温度 $T < T_g$ 时,聚合物表现出的力学性质和玻璃相似,为玻璃态。在此状态下,分子热运动能量很低,分子链和链节均处于被冻结状态,只有较小的运动单位如侧基、支链和链节能够运动 [13-15],因此食品中的氧化、风味散失等非常缓慢。当贮藏温度 $T > T_g$ 时,分子链段运动解冻,体系黏度迅速下降,扩散系数迅速上升,进而导致各种反应速率加快 [16-18]。基质的性质、作为增塑剂的水分及芯材的性质都可能影响产品的 T_g [11]。对于挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品,较高的 T_g 更有利于保持产品的稳定性。因此,在选择糖玻璃化基质时,可以适量添加分子量较大的碳水化合物,如本试验中的变性淀粉。

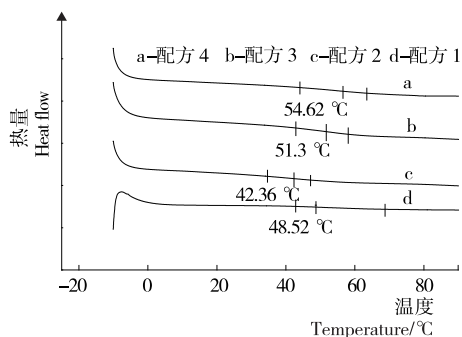


图 2 不同配方挤压产品的玻璃化转变温度
Figure 2 The glass transition temperature of different formulations

2.3 热重分析

图 3 为挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品的热重分析图。由图 3 可知,不同基质下挤压糖玻璃化胶囊的热失重曲线具有相似的形态,大致可以分为 4 个阶段:第 1 阶段升温至 120 °C 左右,主要为游离水和基质表面的精油的挥发引起的;

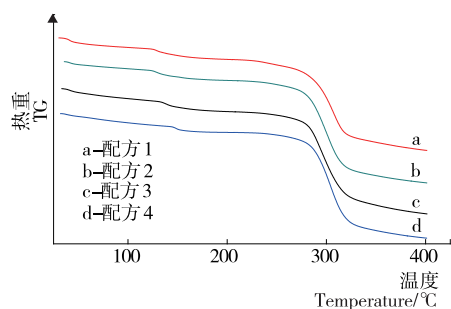


图 3 不同配方挤压产品的热重分析
Figure 3 Thermogravimetric analysis of different formulations

第 2 阶段升温至 150 °C 左右,此时碳水化合物基质已完成由玻璃态向橡胶态和粘流态的转变,这一阶段主要是由甜橙油从基质逐渐释放造成的。单纯的麦芽糊精基质,甜橙油在此阶段释放时间最早,复合基质组减慢了甜橙油的释放速度,尤其是添加变性淀粉的复合基质组分。经过改性的变性淀粉是一种具有亲油特性的乳化淀粉,更利于把油溶性芯材吸附到基质中;第 3 阶段升温至 220 °C,这一阶段为残留的少量甜橙油进一步挥发所引起。第 4 阶段加热至 250 °C 后,主要为基质的分解。

2.4 扫描电子显微镜结果分析

图 4 为挤压糖玻璃化甜橙油胶囊产品横切面的扫描电子显微镜图。由图 4 可知,挤压法糖玻璃化甜橙油胶囊产品的形态基本相近,图中的近圆形凹陷为分散的甜橙油,甜橙油以小液滴的形式分散于糖玻璃化基质中且分布相对均匀。而碳水化合物基质为连续、致密的结构,无裂缝,说明芯材和基质能很好地结合。但是甜橙油的大小有一定差别,这主要是由于在挤压过程中碳水化合物基质逐步熔化、油溶性芯材在熔融基质中乳化以及挤压中剪切的作用等因素造成的。可以看出本试验挤压法糖玻璃化包埋甜橙油与 Pothakamury 等 [19] 所述的基质型包埋的形式一致。

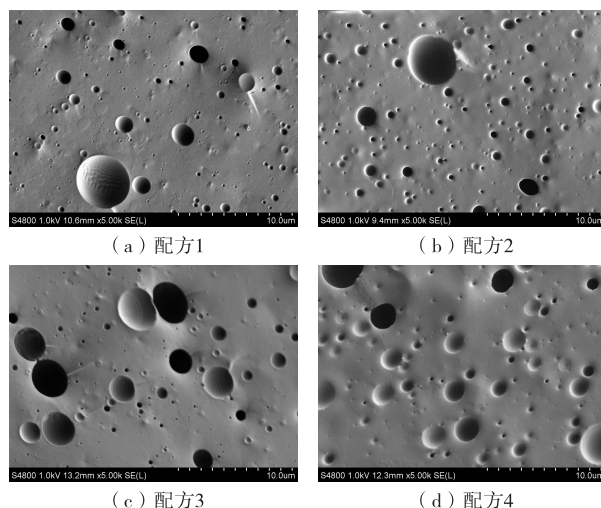


图 4 不同配方的挤压产品的扫描电子显微镜分析
Figure 4 Scanning electron microscopy of different formulations ($\times 5000$)

3 结论

本研究采用单一麦芽糊精的基质、添加分子量较小碳水化合物蔗糖以及添加分子量较大的变性淀粉的麦芽糊精复合基质,采用挤压法包埋甜橙油,均能形成玻璃态基质型包埋胶囊。结果表明,基质的组成特别是混合基质的分子量会影响所得糖玻璃化胶囊的理化性质。在麦芽糊精中添加小分子量糖组分时,所得产品的 T_g 略有降低,而添加大分子量的变性淀粉所得产品的 T_g 升高。采用复合基质组分和单一基质组分相比,由于不同组分之间的作用力及对甜橙油的吸附作用,使得芯材大量释放的温度更高。因此通过不同的基质配比可以在一定程度上实现胶囊的控释。甜橙油在糖玻

璃化基质中能以小液滴的形式存在,分布比较均匀,证明挤压法制备的糖玻璃化香精油胶囊具有更好的包埋性及稳定性。基于本研究的基础,为通过改变不同基质的组成或者复合基质中各组分不同比例对糖玻璃化胶囊的物理性质进行调控提供了理论依据,同时可以对基质的组成进行进一步研究,如玻璃化转变温度和基质组成的关系,建立相关的模型用于理论分析和预测。在两种基质组成的基础上可以进一步分析更多基质组成对糖玻璃化胶囊稳定性的影响。该方法也可用于其他香精油胶囊的稳定化包埋。

参考文献

- 1 鲁丁丁. 甜橙油纳米乳的构建及其稳定性研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2014.
- 2 Reineccius G. Flavor chemistry and technology[M]. 2nd. Boca Raton: Taylor & Francis Routledge, 2006.
- 3 吴克刚, 孔令会, 武伟. 玻璃化微胶囊香精的研究[J]. 食品科学, 2003, 24(11): 84~88.
- 4 蔡茜彤, 段小明, 冯叙桥, 等. 微胶囊技术及其在食品添加剂中的应用与展望[J]. 食品与机械, 2014, 30(4): 247~251.
- 5 Tackenberg M W, Krauss R, Marmann A, et al. Encapsulation of liquids using a counter twin screw extruder[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2015 (89): 9~17.
- 6 Emin M A, Schuchmann H P. Analysis of the dispersive efficiency in a twin-screw extrusion processing of starch based matrix[J]. Journal of Food Engineering, 2013(115): 132~143.
- 7 武伟, 杨连生. 玻璃化香精[J]. 香料香精化妆品, 2002(2): 28~30.
- 8 Dawei C, Shabbar A, Khizar H, et al. Encapsulation of ascorbic acid in amorphous maltodextrin employing extrusion as affected by matrix/core ratio and water content[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2010(45): 1 895~1 901.
- 9 常大伟, 张晓鸣, 夏书芹, 等. 低聚异麦芽糖为基质挤压法制备玻璃化抗坏血酸胶囊[J]. 食品与生物技术学报, 2011, 30(2): 185~189.
- 10 梁蓉. 以OSA变性淀粉为乳化剂的纳米乳液制备及特征研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- 11 Tackenberg M W, Thommes M, Schuchmann H P, et al. Solid state of processed carbohydrate matrices from maltodextrin and sucrose[J]. Journal of Food Engineering, 2014(129): 30~37.
- 12 Carolina B C, Carolina S, Zamora M, et al. Glass transition temperature and some physical and sensory changes in stored spray-dried encapsulated flavors[J]. LWT-Food Science and Technology, 2007(40): 1 792~1 797.
- 13 Buera P, Schebor C, Elizalde B. Effects of carbohydrate crystallization on stability of dehydrated foods and ingredient formulations[J]. Journal of Food Engineering, 2005(67): 157~165.
- 14 何健. 论食品的玻璃化保藏[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 2002, 17(3): 54~57.
- 15 林向阳, 阮榕生, 何承云, 等. 快速测量食品玻璃化转变温度新方法的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(3): 269~271.
- 16 Bhandari B R, Howes T. Implication of glass transition for the drying and stability of dried foods[J]. Journal of Food Engineering, 1999(40): 71~79.
- 17 Champion D, Le Meste M, Simato D. Towards an improved understanding of glass transition and relaxations in foods-molecular mobility in the glass transition range[J]. Trends in Food Science Technology, 2000(11): 41~55.
- 18 吴克刚, 钱银川. 玻璃化微胶囊化技术[J]. 食品科学, 2002, 23(8): 324~327.
- 19 Pothakamury U R, Barbosa-Cánovas G V. Fundamental aspects of controlled release in foods[J]. Trends in Food Science & Technology, 1995(6): 397~406.

信息窗

农业部：水产养殖业全年贸易量或下降

日前从农业部获悉,上半年中国水产品出口量增加,出口额减少,进口量和进口额双降。据统计,上半年中国水产品进出口总量38308万t,同比下降7.48%,进出口总额13728亿美元,同比下降4.67%。其中,出口量18928万t,出口额95.81亿美元,同比分别增长1.52%和下降2.39%;进口量19380万t,进口额41.47亿美元,同比分别下降14.84%和9.57%,其中鱼粉进口量、进口额同比分别下降43.06%和20.80%。

农业部称,目前中国水产养殖业主要出口品种除贝类外,均面临不同程度困境。其中罗非鱼订单少、报价低、养殖积极性下降,今年投种、投苗量同比分别下降46.7%和11.95%。值得一提的是,美国食品药品监督管理局近期对中国出口的罗非鱼产品质量安全发出警告,并加强了产品检验,因此罗非鱼养殖、加工后续风险依然较大。

农业部表示,目前中国的主要出口市场出现萎缩迹象,日美欧韩作为全球最主要的水产品消费市场和中国传统出口市场,中国对其出口均出现不同程度下降。对东盟出口虽然大幅增长,但出口产品形态以初级冷冻品为主,多用于在东盟加工后再出口,东盟国家对中国水产品加工业的同构竞争反而进一步加剧。

数据显示,今年中国进口的水产养殖产品数量出现大幅下降。其中鱼粉进口量额双降,进口单价大幅提高,给中国水产养殖带来不利影响。

农业部预测,中国今年全年水产品产量仍将维持稳中略增的基本态势,价格略有回升但总体仍将维持偏弱走势。国际贸易面临较大困难,全年贸易总量可能出现下降。

(来源:www.cifst.org.cn)