

糖玻璃化抗坏血酸胶囊制备的 挤压工艺研究

常大伟¹, 张晓鸣^{1,2,*}, 夏书芹¹, 贾承胜¹

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122;

2. 食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学, 江苏无锡 214122)

摘 要: 采用挤压法制备糖玻璃化抗坏血酸胶囊, 考察了挤压腔温度、螺杆转速和喂料速度对挤压过程中电机扭矩(扭矩百分比)、模头压力的影响。分析了挤压产品的还原性抗坏血酸含量、产率和挤压产品玻璃化转变温度等理化指标。结果表明: 提高挤压腔温度、增加螺杆转速和降低喂料速度可以减小电机扭矩及模头压力。确定的挤压腔温度、螺杆转速和进料速度分别为中温(85℃-105℃-120℃-105℃)、60r/min 和 1.1kg/h。该挤压条件下挤压产品中还原性抗坏血酸的载量 15.76%~15.86%, 产率大于 98%。挤压产品的玻璃化转变温度高于 40℃。

关键词: 挤压, 玻璃化转变, 碳水化合物基质, 抗坏血酸

Study on extrusion technology of encapsulating ascorbic acid in a glassy carbohydrate

CHANG Da-wei¹, ZHANG Xiao-ming^{1,2,*}, XIA Shu-qin¹, JIA Cheng-sheng¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Extrusion was used to produce capsules of ascorbic acid (AA) in a glassy carbohydrate matrix. Barrel temperature, screw speed and feed speed were selected as variables and during extrusion motor torque and die head pressure were studied. The deoxidized ascorbic acid loading capacity, yield and glass transition of the extruded products were also investigated. The results showed that high barrel temperature, high screw speed or low feed speed could make motor torque and die head pressure decrease. The optimum barrel temperature, screw speed and feed speed were middle temperature (85℃-105℃-120℃-105℃), 60r/min and 1.1kg/h. The deoxidized ascorbic acid loading capacities of products were 15.76%~15.86% and the yields were above 98%. The glass transition temperature of products was above 40℃.

Key words: extrusion; glass transition; carbohydrate matrices; ascorbic acid

中图分类号: TS201.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2010)10-0263-04

抗坏血酸(维生素 C)是一种水溶性维生素,也是人体必需的营养元素。抗坏血酸本身不稳定,环境因素如温度、pH、氧气、金属离子、紫外线和 X-射线等都会造成其氧化损失^[1]。制备以其为芯材的微胶囊可以提高抗坏血酸的氧化稳定性。目前对水溶性维生素的包埋方法主要有喷雾冷冻、流化床法、脂质体包埋以及挤压法^[2]。玻璃化胶囊技术是指将芯材包封于玻璃态壁材中的一种胶囊化方法。目前糖玻璃化胶囊主要用于包埋高敏性或易挥发的物质^[3],至今还没有用于包埋抗坏血酸的报道。利用挤压法制备糖玻璃化抗坏血酸胶囊是一项新技术。在挤压

过程中碳水化合物壁材处于粘流态,对挤压设备的要求较高。挤压过程中电机扭矩过大或者模头压力过高都会影响挤压机的稳定性,过载时机器会自动停机。本文主要研究挤压过程中的主要参数,如挤压腔的温度、螺杆转速和喂料速度对挤压过程中电机扭矩(扭矩百分比)、模头压力的影响,以改进挤压的工艺;同时对挤压的玻璃化胶囊的抗坏血酸含量、产率及其玻璃化转变温度的理化指标进行了分析。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

麦芽糊精(DE10-15) 山东保龄宝生物股份有限公司;中链甘油三酸酯 杭州金诚助剂有限公司;大豆卵磷脂 上海康诺执信食品有限公司;抗坏血酸 石家庄制药集团有限公司。

同步旋转双螺杆挤压机 HAAKE PolyLab

收稿日期: 2010-03-24 * 通讯联系人

作者简介: 常大伟(1978-),男,博士研究生。

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目(2006BAD27B04)。

System, PTW24/25D, 美国 Thermo Electron 公司; 摇摆式高速中药粉碎机 DFY-500, 浙江温岭市大德中药机械有限公司; 差式扫描量热仪 (Pyris 1) 美国 PerkinElmer 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 实验配方和预混合

1.2.1.1 配方成分 麦芽糊精 80.5%, 抗坏血酸 16%, 大豆卵磷脂 0.5%, 甘油三酸酯 1%, 水 2%。

1.2.1.2 配方物料的干混 配方中的大豆卵磷脂、水和甘油三酸酯在低速条件下制备成乳状液; 麦芽糊精和抗坏血酸在中药粉碎机中进行混合, 得到的混合物料与制备的乳状液再次进行混合, 将混合物通过 30 目筛制得挤压预混料。

1.2.2 工艺流程 挤压法糖玻璃化包埋抗坏血酸工艺流程如图 1 所示。

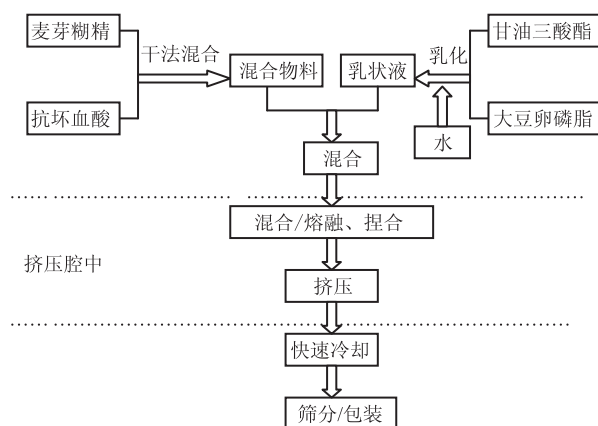


图1 挤压法糖玻璃化包埋抗坏血酸过程

实验中挤压机的长径比为 24。使用的模头尺寸为 3mm, 螺杆长度为 600mm, 挤压腔从入料口到模头共分为四段 (T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4)，每段安装有电感加热器。物料通过一个螺旋进料机 (DDSR20N-PRISM, Germany) 进入挤压机。

1.2.3 实验设计 采用 $2 \times 3 \times 2$ 析因设计研究螺杆转速 (60、120r/min)、挤压腔中温度 (高温、中温和低温, 见表 1) 和喂料速度 (1.1、2.2kg/h) 对挤压过程中扭矩 (扭矩百分比)、模头压力以及挤压产品理化指标的影响。

表1 挤压腔中各段程序温度设定

温度程序	挤压腔中各段温度值 (°C)			
	T_1	T_2	T_3	T_4
低温	85	95	105	95
中温	85	105	120	105
高温	85	125	140	125

1.2.4 测定方法

1.2.4.1 玻璃化转变温度的测定 实验中使用差式扫描量热仪测定产品的玻璃化转变温度。8~12mg 样品密封于 40 μ L 的铝盒中, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率从 20~90 $^{\circ}$ C 进行第一次扫描, 以便出去湿度和热力史的影响, 然后以 20 $^{\circ}$ C/min 快速降温到 20 $^{\circ}$ C 并且平衡 5min。采用第一次的程序再次进行扫描。玻璃化转变温度为第二次扫描热流与温度图中阶梯跃变, 采用空铝盒作为对照。

1.2.4.2 水分含量的测定^[4] 水分含量采用常压条

件下 130 $^{\circ}$ C 下 165min 的烘箱法。

1.2.4.3 抗坏血酸含量的测定 碘量法^[5]。

1.2.5 挤压后产品中抗坏血酸产率的计算

$$\phi = \frac{m_2}{m_1}$$

式中: ϕ —挤压产品抗坏血酸产率; m_1 —挤压前预混料的抗坏血酸含量; m_2 —挤压后产品中的抗坏血酸含量。

2 结果与讨论

2.1 挤压条件对模头压力的影响

物料在轴向上会受到螺杆对其正向的作用力以及机筒和模头对其反向的作用力。在挤压过程稳定后, 正向和反向作用力通过建立不同的螺杆填充度达到平衡。此时, 压力反映了压力传感器所在位置处两者的差值。在机筒和模头一定时, 物料受到的反向作用力是一定的, 因此压力取决于正向作用力。正向作用力越大压力越高; 反之, 则越低^[6]。当配方组成或者挤压程序不合适时, 在挤压出料开始阶段模头压力会持续迅速升高而使机器运行不稳定, 最终会由于机器过载而停机。如图 2 所示, 挤压腔温度、螺杆转速及喂料速度都会对模头压力产生影响。恒定其他条件增加喂料速度或者恒定其他条件降低螺杆转速时都可以使得模头压力增加。在喂料速度和螺杆转速分别为 2.2kg/h、60r/min 时, 各组模头压力值最大, 挤压腔低温、中温和高温对应的模头压力分别为 39.39、33.58、22.66bar。在喂料速度和螺杆转速分别为 1.1kg/h、120r/min 时, 各组模头值压力最小。挤压腔低温、中温和高温对应的模头压力分别为 12.76、10.58、6.84bar。在挤压预混料、螺杆转速和喂料速度恒定条件下, 增加挤压腔的温度可以使模头压力下降。在挤压过程中, 熔融的物料是一种非牛顿流体, 它的流变性质受温度变化的影响很大。熔融聚合物的粘度随着温度的下降而增加, 因此当挤压腔温度降低时, 模头压力升高^[7]。恒定其他条件增加喂料速度或者恒定其他条件降低螺杆转速时都可以使得模头压力增加, 原因主要是增加了特定进料载量使挤压腔的填充度增加^[8]。螺杆转速的提高也可以使得挤压腔中熔融物质粘度降低^[9], 这样, 低粘性物料导致了模头压力的下降。在挤压中, 挤压腔温度如果过高一方面会不利于挤压产品成形, 另一方面熔融的糊精可能会焦化。因此, 挤压腔设定为中温条件时挤压更佳。

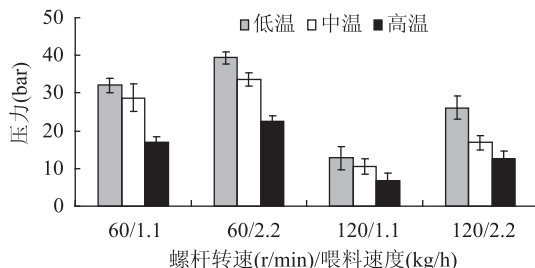


图2 挤压中模头压力的变化

2.2 挤压条件对扭矩的影响

扭矩反映的是螺杆和物料之间综合作用力的一项指标。使得挤压机转动所需的扭矩和螺杆转速、

表2 挤压产物的还原性抗坏血酸含量、产率,水分含量及玻璃化转变温度

温度组	转速(r/min)/喂料速度(kg/h)	产品水分含量(%)	还原性抗坏血酸含量(g/100g 挤压产品)	还原性抗坏血酸产率(%)	玻璃化转变温度(℃)
低温组	60/1.1	7	15.69	98.03	42.68
	60/2.2	6.97	15.71	98.19	42.67
	120/1.1	7.08	15.78	98.60	43.14
	120/2.2	7.09	15.79	98.67	43.16
中温组	60/1.1	7.02	15.85	99.09	43.63
	60/2.2	7.04	15.76	98.50	43.55
	120/1.1	7.10	15.86	99.14	42.15
	120/2.2	7.09	15.84	99.00	43.45
高温组	60/1.1	7.32	15.73	98.35	42.07
	60/2.2	7.14	15.72	98.29	42.65
	120/1.1	7.10	15.77	98.55	43.39
	120/2.2	7.06	15.78	98.60	43.65

挤压腔的填充度以及螺杆通道或者在模头的食品融溶物的粘度有关。测定的扭矩是一个总扭矩,包括两部分:用于运转产品所需的扭矩-净扭矩;运转螺杆所需的扭矩-空载扭矩。螺杆和物料之间的作用力主要为粘滞力和摩擦力,与螺杆填充度有关^[6]。扭矩过大也会使机器运行不稳定,当扭矩百分比超过50%的时候容易引起机器过载而停机。如图3、图4所示,扭矩和挤压腔温度、螺杆转速及喂料速度有关系。实验条件下,扭矩最大值为66.04N·m(挤压腔温度为低温、螺杆转速为60r/min、进料速度为2.2kg/h条件下取得),对应的扭矩百分比为38.84%;扭矩最小值为25.58N·m(挤压腔温度为高温、螺杆转速为120r/min、进料速度为1.1kg/h条件下取得),对应的扭矩百分比为15.05%。恒定其他条件提高喂料速度可以增加挤压腔的填充度,需要增加扭矩来补偿物料增加所需的剪切力,所以扭矩增加。恒定其他参数而提高螺杆转速使得挤压腔的填充度下降,因此使扭矩下降。在喂料量恒定时,螺杆填充度高表明挤压腔内物料数量多,与螺杆相互作用力大,扭矩大;反之,扭矩则小^[6]。可影响粘度的参数会相应地影响扭矩。提高挤压过程中的温度可以使熔融物粘度下降。如图3、图4所示,当喂料速度、螺杆转速不变时,随着挤压中温度的升高使得扭矩下降。另外提高螺杆转速会引起熔融物的粘度减小,因为螺杆转速更高时剪切速率也会更高。粘度的降低有助于扭矩的下降也是由于在低粘度下螺杆轴的转动会受到的阻力更小^[8]。实验条件下,各温度组的电机扭矩(扭矩百分比)能都满足挤压。考虑到挤压腔的长度很短(600mm),挤压腔中物料从开始熔融到挤出的时间也很短,为使基质充分熔融以及与芯材能更好分散,采用中温条件、螺杆转速为60r/min以及进料速度为1.1kg/h的条件会更适合。

2.3 挤压条件对产品理化指标的影响

食品的玻璃态或玻璃化转变温度已经成为食品的一项关键指标。食品在玻璃化转变温度以下时更加稳定;T-T_g值越高(即玻璃化转变以上),劣化或者反应速率会越高^[10]。如表2所示,当产品中的水分含量为6.97%~7.32%,还原性抗坏血酸含量为15.69%~15.86%时,挤压产物的玻璃化转变温度超过

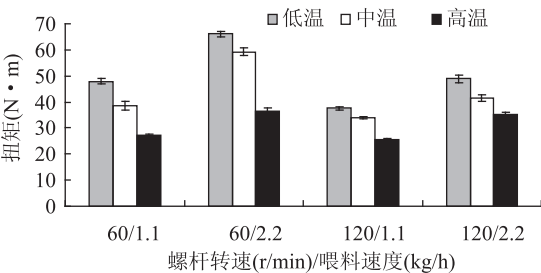


图3 挤压中扭矩变化

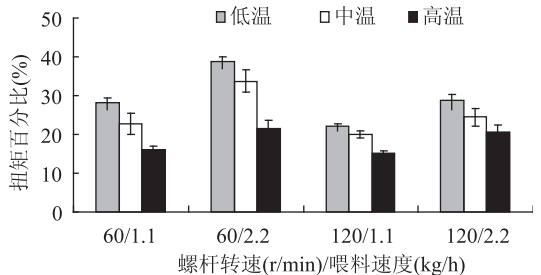


图4 挤压中扭矩百分比变化

40℃,高的玻璃化转变温度使产品具有更好的稳定性。胶囊技术中载量和产率是两个需要考虑的重要方面。胶囊的产率会受实验条件的影响,本实验中挤压产品中还原性抗坏血酸的含量高于15.69%,产率高于98%,表明本研究中采用的方法可以有效地包埋抗坏血酸。当挤压腔温度为中温时,得到的还原性抗坏血酸含量、产率略高于另外两个温度组,更利于抗坏血酸的包埋。

3 结论

利用挤压法制备了糖玻璃化抗坏血酸胶囊。挤压过程中挤压腔的温度、喂料速度及螺杆转速均对电机的扭矩(扭矩百分比)和模头压力产生影响。在实验设定条件下,提高挤压腔温度、增加螺杆转速及减小喂料量利于扭矩和模头压力的降低。综合各种挤压条件,挤压腔温度为中温,螺杆转速为60r/min,喂料速度为1.1kg/h更适合所选配方的挤压工艺。对挤压产品的理化性质进行分析,在水分含量为6.97%~7.32%,还原性抗坏血酸含量为15.69%~15.86%时,挤压产品的玻璃化转变温度高于40℃。产品中还原性抗坏血酸的含量高于15.69%,产率高于98%。

(下转第268页)

树脂以 2:1 的体积比组成阴阳离子串联树脂,以去除各种离子杂质(包括离子型色素),取活性炭脱色后,离子交换前的样液 130mL,初始电导率值为 $2.1 \times 10^4 \mu\text{m}/\text{cm}$,吸光度为 0.101,最后用两倍柱床体积的去离子水冲洗。离子交换后提取液的电导率值为 $1.2 \times 10^2 \mu\text{m}/\text{cm}$,吸光度为 0.039。

2.7 离子交换后海藻糖提取液的高效液相测量结果

从图 5 相关系数上看,海藻糖浓度在 1~4mg/mL 范围内,海藻糖浓度与峰面积有较好的线性关系,该相关系数为 0.9949,可以做为标准曲线对提取液中海藻糖浓度进行色谱分析。

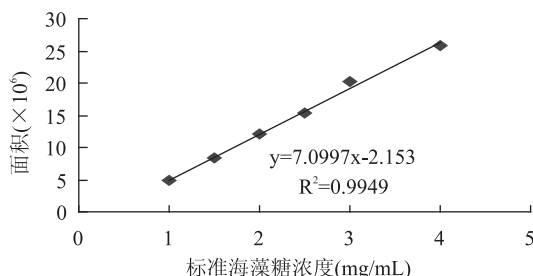


图 5 Kromasil NH₂-峰面积曲线

海藻糖样品液相色谱结果如图 6,峰面积为 16674893.000,即海藻糖浓度为 2.652mg/mL,而且可知海藻糖纯度极高,为 99.3%。

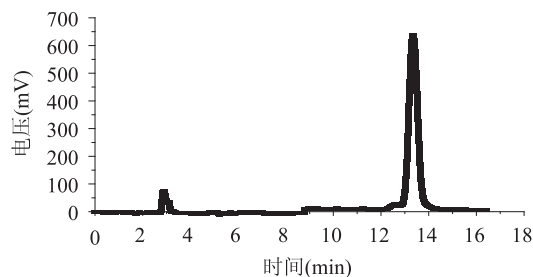


图 6 海藻糖样品色谱图

2.8 海藻糖的结晶

采用比例添加乙醇法进行结晶,并可除去部分

残余的盐和色素。将样液 60℃ 旋转蒸发至海藻糖质量分数为 30%~50%,加入样液 4 倍体积的工业乙醇,于室温下不断搅拌,即可得到海藻糖晶体。

3 结论

通过实验得到海藻糖提取液的最佳脱色条件为:活性炭添加量 0.5%,脱色温度 65℃,脱色时间 20min,脱色 pH5.0,在此条件下脱色率可到达 92.11%。提取液经过阴阳离子交换树脂后除杂效果明显,去离子率为 99.43%,脱色率为 61.4%,此时海藻糖纯度达到 99.3%。海藻糖质量浓度为 30%~50%时,加入 4 倍体积的工业乙醇,于室温下不断搅拌即可得到海藻糖晶体。

参考文献

- [1] 刘晓娟,田强,王成福.海藻糖的功能及在食品中的应用[J].中国食物与营养,2008(1):27-28.
- [2] Chi Z M, Liu J, Zhang W. Trehalose accumulation from soluble starch by *Saccharomycopsis fibuligera* sdu [J]. Enzyme Microb Technol, 2001, 28(2-3): 240-245.
- [3] 于春燕,郎刚华,刘万顺.海藻糖研究进展[J].青岛大学学报,2000,13(2):55-58.
- [4] 彭亚锋,周耀斌,李勤,等.海藻糖的特性及其应用[J].中国食品添加剂,2009(1):66-69.
- [5] 蒙健宗,秦小明,赵文报,等.海藻糖对冷冻罗非鱼片蛋白质变性作用的影响[J].食品工业科技,2007,28(2):214-216.
- [6] 李勤,彭亚锋,周家春,等.海藻糖在冷冻猪肉中的应用研究[J].食品工业科技,2009,30(1):126-129.
- [7] Miyake T, Chaen Hi, Wada T. Trehalose and its production and use [P]. US 5759610, 1998-06-02.
- [8] 毛忠贵,朱利丹.由淀粉生物合成海藻糖途径的初步验证和环境条件影响的研究[J].食品与发酵工业,1997,23(6):20-23.
- [9] 刘传斌,云战友.海藻糖的分析方法[J].食品与发酵工业,1998,24(5):40-42.

参考文献

- [1] Uddin, M S, Hawlader, M N, & Zhu, H J. Microencapsulation of ascorbic acid: effect of process variables on product characteristics [J]. Journal of Microencapsulation, 2001, 18(2): 199-209.
- [2] Schrooyen P M M, Meer R, De Kruif G G. Microencapsulation: its application in nutrition [J]. Proceedings of the Nutrition Society, 2001, 60: 475-479.
- [3] Gouin S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends [J]. Trends in Food Science & Technology, 2004, 15: 330-347.
- [4] Massaux, C, Sindic, M, Lenartz, J, et al. Variations in physicochemical and functional properties of starches extracted from European soft wheat (*Triticum aestivum* L.): The importance to preserve the varietal identity [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 71(1): 32-41.

- [5] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(二部)[M]. 化学工业出版社, 2005: 670.
- [6] 张波, 魏益民, Wolfgang Sietze, 等. 双螺杆挤压机螺杆元件类型对扭矩和压力的影响[J]. 农业机械学报, 2007, 38(9): 71-74.
- [7] Della Valle, G Tayeb, J & Melcion, J P. Relationship of extrusion variables with pressure and temperature during twin-screw extrusion cooking of starch [J]. Journal of Food Engineering, 1987(6): 423-444.
- [8] Hulya A. Pressure, torque and energy responses of a twin screw extruder at high moisture contents [J]. Food Research International, 1996, 29: 423-429.
- [9] Steffe J F. Rheological Methods in Food Process Engineering [M]. Freeman Press Inc, Michigan, 1992.
- [10] Mohammad S R. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability [J]. Trends in Food Science & Technology, 2006(17): 129-141.