

文章编号: 1673-1689(2011)02-0185-05

低聚异麦芽糖为基质挤压法制备 玻璃化抗坏血酸胶囊

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: 采用挤压法制备了低聚异麦芽糖为基质的抗坏血酸(AA)玻璃化胶囊。选择了10%和16%两种AA质量分数的配方,在螺杆转速60 r/min,喂料速度1 kg/h的条件下,研究了3种挤压腔温度时的挤压工艺。探讨了挤压过程中电机扭矩、模头压力等的变化规律。差式扫描量热法、X射线对产品性质进行了表征。对挤压产品产率和载量等理化指标进行了分析。结果表明:提高挤压腔温度可以减小电机扭矩和模头压力。AA质量分数对3种温度条件下的电机扭矩影响较小。当挤压腔为中温和低温时,AA质量分数的增加可以使模头压力减小。两种质量分数的AA得到了很好的包埋,挤压产物的玻璃化转变温度随着AA质量分数增加而降低。X射线表明AA以溶解形式分散于基质中,形成了固溶体。

关键词: 挤压; 玻璃化转变; 低聚异麦芽糖; 抗坏血酸

中图分类号: TS 231

文献标识码: A

Encapsulation of Ascorbic Acid in Glassy Isomalt-Oligosaccharides by Extrusion

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: In this manuscript, 10% and 16% Ascorbic acid (AA) was encapsulated in glassy isomalt-oligosaccharides by extrusion. The measuring feeder was set to obtain a flow rate of 1 kg/h of premixed material and screw speed was maintained at 60 r/min to study effect of barrel temperature, torque, and die head pressure on the AA yield, loading capacity and moisture content of the products. It was found that high barrel temperature could make motor torque and die head pressure decrease. At middle and low barrel temperature, torque decreased with increased AA. AA could be encapsulated successfully. The glass temperature was decreased with increased AA. The result of X-ray diffraction indicated that the formulation is a glassy solid solution.

Key words: extrusion, glass transition, isomalt oligosaccharides, ascorbic acid

收稿日期: 2010-03-24

基金项目: 国家“十一五”科技支撑项目(2006BAD27B04)。

作者简介: 常大伟(1978-),男,河北昌黎人,工学博士,讲师,主要从事功能性食品配料及添加剂方面的研究。

Email: cdw1860@126.com

* 通信作者: 张晓鸣(1965-),男,江苏无锡人,工学博士,教授,博士生导师,主要从事食品生物化学方面的研究。Email: xmzhang@jiangnan.edu.cn

抗坏血酸,即 2, 3, 5, 6 己烯酸 γ 内酯, 是一种水溶性维生素, 具有很强的生理功能, 是人体必需的营养元素。环境因素比如温度、pH 值、氧气、金属离子、紫外线和 X-射线等都会影响这个重要的食品成分^[1]。微胶囊技术已经应用于抗坏血酸的包埋以提高其稳定性, 主要包埋方法有降温相分离法、流化床喷涂法、溶剂蒸发法、熔融分散冷凝法等^[2]。这些方法存在使用有机溶剂、工艺繁琐、包埋率低等缺点。

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。利用挤压法糖玻璃化对功能因子包埋技术是一种不污染环境、易于工业化生产并且相对低温的加工生产胶囊技术。影响挤压微胶囊产品的一个主要因素就是所选用的壁材, 壁材的好坏在很大程度上决定了产品对外界环境的耐受性。作为玻璃化形成的赋性剂(壁材)应具有以下性质: 反应惰性、易形成玻璃化、玻璃化转变温度高以及抗重结晶等^[3]。

目前糖玻璃化胶囊主要用于包埋高敏性或易挥发的物质^[4], 还没有挤压法玻璃化包埋抗坏血酸的研究。作为挤压胶囊的壁材主要包括麦芽糊精、胶类、淀粉及其衍生物等^[5]。使用无糖壁材可用于一些特殊人群, 如糖尿病患者。低聚异麦芽糖因为人体肠道内不具备分解消化它们的酶系统, 所以不能被消化吸收, 从而直接进入肠道内为有益菌双歧杆菌所利用, 是一种具有良好生理功能的益生元。它具有促进双歧杆菌超强增殖、抗龋齿、促进钙的吸收、增强机体免疫力、润肠通便等生理功能; 又具有低甜度、低热值、保湿性、非发酵性、耐酸热性等特性^[6]。因此, 低聚异麦芽糖可用于无糖壁材的研究。

作者以低聚异麦芽糖为基质, 抗坏血酸为芯材, 通过挤压法制备无糖玻璃化包埋的抗坏血酸胶囊, 以便使产品适用更广泛的人群, 如糖尿病患者。研究了在不同配方及挤压条件下挤压参数的变化并对产品的理化性质进行了研究。

1 材料与方 法

1.1 材料

低聚异麦芽糖: 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。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤压机: HAAKE PolyLab 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。

1.3 试验方法

1.3.1 试验配方和预混合 共有 6 个样品, 每个样品总质量 1 000 g, 配方中包括低聚异麦芽糖、抗坏血酸、甘油三酸酯、水和大豆卵磷脂。配方共分成 2 组, 其中一组预混料中抗坏血酸质量分数为 10%; 另一组预混料中抗坏血酸质量分数为 16%, 具体配方见表 1。两种不同抗坏血酸含量的预混料分别在高温、中温和低温条件下进行挤压。

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。低聚异麦芽糖和抗坏血酸在高速混合机中(DFY-500)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。

表 1 试验配方

Tab. 1 Formulations of the experiment

试验	组别	组成成分/ %				
		低聚异麦芽糖	抗坏血酸	甘油三酸酯	水	大豆卵磷脂
低温	1#	86.5	10	1	2	0.5
	2#	80.5	16	1	2	0.5
中温	3#	86.5	10	1	2	0.5
	4#	80.5	16	1	2	0.5
高温	5#	86.5	10	1	2	0.5
	6#	80.5	16	1	2	0.5

1.3.2 工艺流程 挤压法糖玻璃化包埋抗坏血酸工艺流程流程图如图 1。

试验中挤压机的长径比为 24。使用的模头尺寸为 3 mm, 螺杆长度为 600 mm, 挤压腔从入料口到模头共分为 4 段(T_1 、 T_2 、 T_3 和 T_4), 每段安装有电感加热器。在挤压过程中可以对物料温度进行采集, 挤压腔的前半段温度为 TM_1 , 挤压腔后半段的物料温度为 TM_2 。物料通过一个螺旋进料机(DDSR20N-PRISM, Germany)进入挤压机。不同配方在设定的不同挤压腔温度(高温、中温和低温)条件下, 喂料速度 1 kg/h, 螺杆转速 60 r/min 时进行挤压, 结果见表 2。

1.3.3 测定方法

1) 玻璃化转变温度的测定: 试验中使用差式扫描量热仪(PerkinElmer Pyris 1, US)测定产品的玻璃化转变温度。8~12 mg 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,以便除去湿度和热力史的影响,然后以 20 °C/min 快速降温到 20 °C 并平衡 5 min。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。

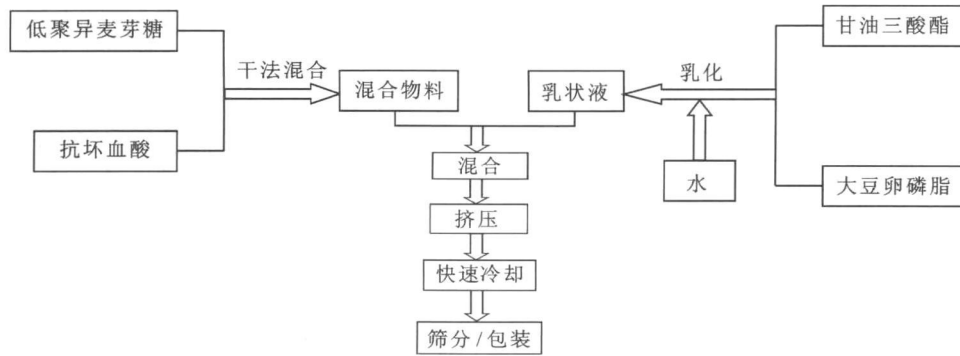


图1 挤压法糖玻璃化包埋抗坏血酸过程

Fig. 1 Procedure of preparation of ascorbic acid dispersed in a glassy carbohydrate matrix by extrusion

表2 挤压腔中各段程序温度设定

Tab. 2 Setup of barrel temperatures at different zone

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	100	90
中温	85	95	110	95
高温	85	105	120	105

2) 水分质量分数的测定^[7]: 水分质量分数采用常压下 130 °C 下烘 165 min 的烘箱法。

3) 还原性抗坏血酸含量的测定: 碘量法^[8]。

4) 挤压后产品中还原性抗坏血酸产率:

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

公式中: ϕ 为挤压产品还原性抗坏血酸产率; m_1 为挤压前预混料的还原性抗坏血酸质量; m_2 为挤压后产品中的还原性抗坏血酸质量。

5) X-射线衍射: 试验中采用 D-8 Advance 的 X-射线衍射仪(Bruker AXS), 加速电压和电流分别为 40 kW 和 40 mA。扫描范围从 $3^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

6) 膨胀率: 膨胀率的计算是用挤压产品的直径除以模头的直径。每个样品测定 20 次, 取平均值^[9]。

2 结果与讨论

2.1 挤压过程中模头压力的变化

试验中测定物料在挤压腔中的温度分别为: 低温组为 97.3~100 °C; 中温组为 98.8~103 °C; 高温组为 109.1~113.2 °C。提高温度或者增加抗坏

血酸质量分数都会使模头的压力减小。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^[10]。在低温和中温组, 随着抗坏血酸质量分数的增加, 模头压力下降明显。抗坏血酸可以分散于熔融的基质中, 对基质起到增塑的作用而减小熔融聚合物的粘度。

2.2 挤压过程中电机扭矩的变化

扭矩反映的是螺杆和物料之间综合作用力的一项指标。挤压机转动所需的扭矩和螺杆转速、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。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^[11]。当螺杆转速为 60 r/min、进料速度为 1.1 kg/h 条件时, 三组温度下, 扭矩的变化范围为 13.22~25.19 N·s, 对应的扭矩百分比为 7.78%~14.87%。增加抗坏血酸质量分数对于低聚异麦芽糖基质的扭矩影响不大。随着挤压腔中温度升高, 扭矩下降, 在高温组扭矩下降明显。这主要是由于温度的提高使得熔融物粘度下降。粘度的降低有助于扭矩的下降是由于在低粘度下螺杆轴的转动受到的阻力更小^[12]。

2.3 挤压产品的水分、膨胀率、抗坏血酸载量、产率和变化

胶囊技术中载量和产率是两个需要考虑的重要方面。如表 3 所示, 挤压以后还原性抗坏血酸产率高于 96%, 低聚异麦芽糖基质可以较好的保护芯材。随着预混料的抗坏血酸质量分数的增加和挤压中温度的升高, 产品中的还原性抗坏血酸产率略有下降。膨胀度是评价挤压产品的一个重要指标,

它和配方成分和挤压条件都有关系。随着温度的降低, 膨胀度明显; 配方中抗坏血酸质量分数的增加也会使膨胀度减小。配方一样时, 膨胀度和挤压中模头压力的变化有关系, 产品挤出时模头压力变化越大, 产品膨胀也会越大。测定的膨胀度结果和挤压中模头压力变化结果正相关。抗坏血酸质量分数的增加可以减少膨胀度, 可能是它会使熔融基质粘度下降的原因。膨胀度过大不利于玻璃化胶囊形成致密结构, 膨胀度过小不利于产品成形。因此, 中温的挤压条件更利于挤压。

表3 挤压产品的还原性抗坏血酸质量分数、还原性抗坏血酸产率、水分质量分数及产品膨胀度

Tab. 3 Deoxidized ascorbic acid content, deoxidized ascorbic acid yield, moisture and expansion ratio of the extruded products

实验组别	水分质量分数/%	还原性抗坏血酸质量分数/(g/100g挤压产品)	还原性抗坏血酸产率/%	产品膨胀率/%
低温	1#	5.02	9.98	99.8
	2#	4.61	15.68	98
中温	3#	5.16	9.91	99.1
	4#	4.30	15.57	97.31
高温	5#	5.20	9.81	98.1
	6#	4.54	15.40	96.24

2.4 挤压产品的玻璃化转变温度

无定形固体的玻璃化转变温度决定了它的化学稳定性、物理稳定性及粘弹性^[13]。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^[14]。如图2所示, 抗坏血酸质量分数的增加可以引起玻璃化转变温度的降低。玻璃化转变温度(T_g)受很多因素的影响, 其中水分、组成和增塑剂是影响 T_g 的主要因素^[15]。

文献[16]报导药物分子对包埋的聚合物分子具有增塑的效果, 它们在聚合物链之间而降低了聚合物分子之间的作用, 这样聚合物链变得更加柔韧, 从而聚合物的玻璃化转变温度下降。

2.5 X射线衍射结果分析

X射线衍射研究可以帮助推测聚合物基质中芯材物质的性质^[17-18]。图3为纯抗坏血酸、挤压预混料和挤压产品的X射线衍射结果。纯抗坏血酸是一个具有明显结晶结构的物质, 在 2θ 角为 10.3° , 17.3° , 25.24° 和 48.19° 等处具有明显的特征结晶峰。低聚异麦芽糖的图谱为无定形结构。挤压前的预混料中抗坏血酸是以物理分散的形式和基质

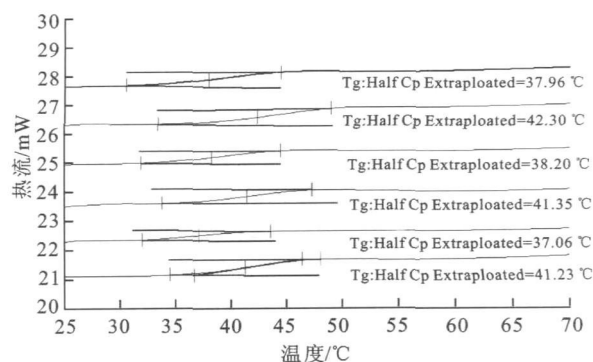


图2 从下到上依次为配方1、2、3、4、5、6#的挤压产品的玻璃化转变温度

Fig. 2 From bottom to top, The glass transition temperature of extruded products of formulation 1, 2, 3, 4, 5, and 6#

混合, 在图谱中抗坏血酸还是以结晶态存在。但是经过挤压以后, 抗坏血酸的特征峰消失了, 说明挤压产品中抗坏血酸不是以结晶的形式存在。由物料在挤压腔中测定的温度可知, 高温组为 $109.1\sim 113.2^\circ\text{C}$, 而抗坏血酸的熔点为 192°C , 在挤压过程中只有低聚异麦芽糖基质达到了熔融态而抗坏血酸并没有熔融。挤压中抗坏血酸结晶态的消失可以解释为: 抗坏血酸溶解于熔融的基质中, 即抗坏血酸和熔融基质可以互溶并形成了固溶体, 这与其他一些相关研究结果一致^[19]。

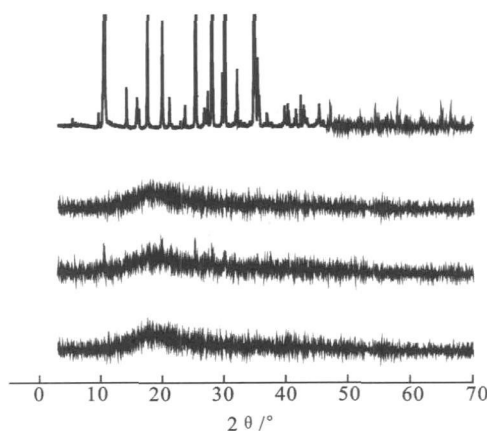


图3 从上到下依次为纯抗坏血酸、低聚异麦芽糖、挤压预混料及产品的X射线衍射图谱

Fig. 3 From top to bottom, X ray diffraction spectra of pure ascorbic acid, Isomalt oligosaccharides, premixed materials and extruded products

3 结语

研究了利用低聚异麦芽糖为基质采用挤压法制备抗坏血酸玻璃化胶囊。研究了芯材分别为10%和16%两种质量分数抗坏血酸的配方, 在螺杆转速 60 r/min , 喂料速度 1 kg/h 的条件下, 在挤压

腔中温度分别为低温、中温和高温时的挤压工艺。随着挤压腔温度的提高,电机扭矩和模头压力均下降。AA 质量分数在试验条件下对电机扭矩的影响较小。当挤压腔为中温和低温时,AA 质量分数的增加可以使模头压力减小。采用差式扫描量热法对产品的玻璃化转变温度进行了表征,挤压产物的玻璃化转变温度随着抗坏血酸含量增加而降低。X 射线对挤压后抗坏血酸的存在方式进行了表征,X

射线表明抗坏血酸并不是物理分散于基质中,而以溶解分散的形式存在。随着预混料的抗坏血酸质量分数的增加和挤压中温度的升高,产品中的还原性抗坏血酸产率略有下降。芯材为 10% 配方中,产品中还原性抗坏血酸的质量分数高于 9.91%,产率高于 98%。芯材为 16% 产品中还原性抗坏血酸的质量分数高于 15.78%,产率高于 96.24%,AA 可以有效包埋。产品的膨胀度和模头压力正相关。

参考文献(References):

- [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] 井乐刚, 赵新淮. 维生素 C 微胶囊的制备及应用的研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25 (11): 1256– 1260.
JING Le gang, ZHAO Xin huai. Preparation and applications of microencapsulation of vitamin C [J]. **Chemical Industry and Engineering Progress**, 2006, 25 (11): 1256– 1260. (in Chinese)
- [3] Hatley R H M, Blair J A. Stabilisation and delivery of labile materials by amorphous carbohydrates and their derivatives [J]. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 1999, (7): 11– 19.
- [4] Gouin S. Microencapsulation: industrial appraisal of existing technologies and trends[J]. **Trends in Food Science & Technology**, 2004, (15): 330– 347.
- [5] Zeller B L, Saleeb F Z, Ludescher R D. Trends in development of porous carbohydrate food ingredients for use in flavor encapsulation [J]. **Trends in Food Science & Technology**, 1999, (9): 389– 394.
- [6] 辛修锋, 黄婧, 杨海军. 益生元低聚异麦芽糖保健泡腾片的研制[J]. 中国酿造, 2008, (7): 62– 64.
XIN Xiu feng, HUANG Jing, YANG hai jun. Research and development of health tablet from prebiotics IMO [J]. **China Brewing**, 2008, (7): 62– 64. (in Chinese)
- [7] 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.
- [8] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典(二部) [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [9] Yuliani S, Torley P J, D'arcy B, et al. Extrusion of mixtures of starch and D limonene encapsulated with β cyclodextrin: flavour retention and physical properties[J]. **Food Research International**, 2006, (39): 318– 331.
- [10] 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.
- [11] 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.
ZHANG Bo, WEI Yi min, Wolfgang sietze, et al. Influence of twin screw extruder screw element type on the torque and pressures during extrusion[J]. **Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery**, 2007, 38 (9): 71– 74. (in Chinese)
- [12] Hulya Akdogan. Pressure torque, energy responses of a twin screw extruder at high moisture contents[J]. **Food Research International**, 1996, (29): 423– 429.
- [13] Bruno C, Hancock, George Zografi. The relationship between the glass transition temperature and the water content of amorphous pharmaceutical solids[J]. **Pharmaceutical Research**, 1994, 11 (4): 471– 477.
- [14] Mohammad Shafiqur Rahman. State diagram of foods: Its potential use in food processing and product stability[J]. **Trends in Food Science & Technology**, 2006 (17): 129– 141.
- [15] 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.
WU ke gang, QIAN yin chuan. The technique of microencapsulation in glass state[J]. **Food Science**, 2002, 23 (8): 324– 327. (in Chinese)
- [16] Repka M A, Gerding T G, Repka S L, et al. Influence of plasticizers and drugs on the physical-mechanical properties of hydroxypropylcellulose films prepared by hot melt extrusion [J]. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, 1999, 25 (5): 625– 633.
- [17] Desai K G, Park H J. Encapsulation of vitamin C in tripolyphosphate cross linked chitosan microspheres by spray drying [J]. **Journal of Microencapsulation**, 2005, 22(2): 179– 192.
- [18] Palmieri G F, Bonacucina G, Martino P D, et al. Spray drying as method for microparticulate controlled release systems preparation: advantages and limits. I Water soluble drugs [J]. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, 2001, (27): 195– 204.
- [19] Mididoddi P K, Repka M A. Characterization of hot melt extruded drug delivery systems for onychomycosis[J]. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 2007, 66(1): 95– 105.