

喷雾冷却法微胶囊化酸味剂及其结构研究

崔清波¹, 常忠义², 张连富^{1,*}

(1. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214112; 2. 华东师范大学生命科学学院, 上海 200062)

摘要: 将水溶性的酸味剂通过喷雾冷却法制成温度控制瞬间释放微胶囊。采用响应面分析法(RSA), 得到微胶囊化的最优配方为: 壁材组成 A:B 为 47.88:52.12、乳化剂添加量 5.05%、芯壁比 1:3 (W/W), 在此条件下冷喷雾, 可以得到包埋率为 95.45% 且流动性较好的微胶囊酸味剂, 并在光学显微镜下对微胶囊的表面结构进行了观察。

关键词: 微胶囊, 喷雾冷却, 酸味剂

Study on the microencapsulation of acidulant by spray congealing method and its structure

CUI Qing-bo¹, CHANG Zhong-yi², ZHANG Lian-fu^{1,*}

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

2. College of Life Science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The spray congealing technology was employed to produce temperature - dependent - releasing acidulant microencapsules. The optimum parameters of the microencapsulation were got by response surface analysis (RSA) method and were described as follows: wall material A:B = 47.88:52.12, emulsifier concentration in the mixture was 5.05%, the ratio of the acidulant to the wall material was 1:3 (W/W). After the processing, the efficiency of the microencapsulation was 95.45% and the product was with fairly good fluidity, observed the surface structure by the light microscopy (LM).

Key words: microcapsules; spray congealing; acidulant

中图分类号: TS202.3

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2008)05-0232-04

酸味剂是以赋予食品酸味为主要目的的食品添加剂, 给人以爽快的感觉, 可增进食欲, 同时还对加工工艺具有一定影响。常用的酸味剂包括醋酸、柠檬酸、乳酸、酒石酸、苹果酸等。由于酸味剂的刺激性, 极易与配料系统的某些敏感成分发生反应, 对产品产生某些不良影响。而微胶囊技术是将固、液、气态物质包埋到微小的、半透性或封闭的胶囊内, 使内容物在特定的条件下进行释放的技术^[1-3]。因此, 在食品添加剂中使用微胶囊化的酸味剂即可克服这些缺点。酸味剂经微胶囊化可充分发挥其控制释放的优点: 在焙烤食品中, 后期当焙烤温度达到能使囊壁熔化的温度时释放出酸, 就可延缓酸味剂与其他配料的过早接触, 并避免可能出现的劣变现象^[4]; 经胶囊化的柠檬酸或乳酸, 用在发酵肉制品的生产中可以简化加工工艺, 代替乳酸菌发酵产酸, 降低产品的 pH; 微胶囊化酸味剂在生产初始阶段可直接加入, 而不必担心会与肉类蛋白质直接接触, 而引起蛋白质变性^[4,5]。目前, 用于生产温度控制瞬间释放微胶囊的方法有三种: 熔化分散冷凝法、锐孔凝固浴法和喷

雾冷却法^[6]。本文以食用乳酸、柠檬酸为酸味剂的代表, 作为芯材, 选择复合壁材, 采用喷雾冷却法微胶囊化酸味剂, 旨在为研究微胶囊化酸味剂在实际生产的应用中提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

乳酸、柠檬酸、复合壁材 A (蜂蜡)、复合壁材 B (棕榈酸硬脂) 市售食品级; 氢氧化钠、石油醚、基准邻苯二甲酸氢钾 均为分析纯。

离心式冷喷雾机 无锡市淋州机械设备公司; 压力式冷喷雾器 实验室自制; 高剪切乳化机, 电子天平 FA10104。

1.2 实验方法

1.2.1 W/O 体系乳化剂的选择及其 HLB 值的确定

微胶囊化效率取决于经过乳化后, 芯材是否能均匀、稳定地分散于壁材中。而对于指定的油水体系, 存在着一个最佳的 HLB 值。通常两种或两种以上的乳化剂复配比使用单一一种乳化剂具有更好的乳化效果, 复配物的 HLB 值等于组成复配物的各种乳化剂的加权平均值^[7]。W/O 乳状液的 HLB 值通常在 3~5 之间, 选择单硬脂酸甘油酯 (HLB = 3.7) 和司班-80 (HLB = 4.3) 配比成复合乳化剂, 选择合适的乳化剂配比。

收稿日期: 2007-10-09 * 通讯联系人

作者简介: 崔清波 (1983-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学天然药食。

1.2.2 微胶囊化酸味剂的制备 取一定量的复合壁材,在 80℃ 的热水浴中熔融,添加乳化剂,向复合壁材中添加经预热的乳酸^[8],边加边搅拌,高剪切乳化机在 15000r/min 的条件下充分乳化分散 90s,冷喷雾,过筛,得到微胶囊产品。

1.2.3 微胶囊酸含量的测定

1.2.3.1 总酸量 准确称取微胶囊产品 2g,至干燥的小烧杯中,在 75℃ 的热水浴中熔化破壁,加入 30mL 蒸馏水和 30mL 石油醚,充分萃取,分液,将萃取液移入锥形瓶中,重复萃取两次,合并萃取液^[9],以酚酞为指示剂,用标定过的标准氢氧化钠溶液滴定,计算总酸的含量。

1.2.3.2 表面酸 准确称取微胶囊产品 2g,至干燥的小烧杯中,加入 30mL 蒸馏水,振荡 5min,过滤,重复洗涤两次,合并滤液,用标定过的标准氢氧化钠溶液滴定,计算表面所含的酸量。

1.2.4 包埋程度的测定 包埋率指产品中被包埋的乳酸含量与产品中实际含有的总乳酸的量之比,按下式计算:

$$\text{包埋率} = (1 - \text{产品表面乳酸的含量} / \text{产品的乳酸总含量}) \times 100\%$$

1.2.5 微胶囊最优配方的确定 影响微胶囊包埋程度的主要因素为:壁材组成、载量、乳化剂的选择及其 HLB 值的确定、乳化剂添加量、乳化时间等。经过单因素实验,选择对包埋率影响较大的壁材组成、载量、乳化剂添加量三个因素,采用响应面分析法进行实验,因素水平见表 1。依据回归分析确定各因素的影响因子,选择包埋率最大值为微胶囊化酸味剂的最优配方。

表 1 最优配方因素水平表

水平	因素		
	X ₁ 壁材 A 的含量 (%)	X ₂ 载量 (%)	X ₃ 乳化剂 添加量 (%)
-1	40	10	4
0	50	20	5
1	60	30	6

1.2.6 喷雾冷却法工艺条件的确定 依据上述的最优配方进行冷喷雾,通过单因素实验选择进料温度、冷却室温度和雾化盘转速,确定喷雾冷却的工艺条件^[10,11]。

1.2.7 微胶囊化柠檬酸 将优化后的乳酸微胶囊最优配方用于包埋柠檬酸,方法与乳酸微胶囊的制备相同,研究喷雾冷却微胶囊化工艺对柠檬酸的包埋效果。

1.2.8 微胶囊产品在光学显微镜下的结构观察 将所得的微胶囊产品分别在 160 倍和 640 倍的光学显微镜下观察微胶囊的形态。

2 结果与分析

2.1 W/O 体系乳化剂的选择及其 HLB 值的确定

图 1 为乳状液的分层时间随乳化剂 HLB 值的变化情况,随着 HLB 值的增加,W/O 体系的稳定性先升高后降低,当 HLB 值达到 4.0 时,体系的稳定性最强,分层时间最长,所以选择体系的 HLB 值为 4.0,此时乳化剂的配比为单硬脂酸甘油酯:司班-80 = 1:1,

体系比较稳定。

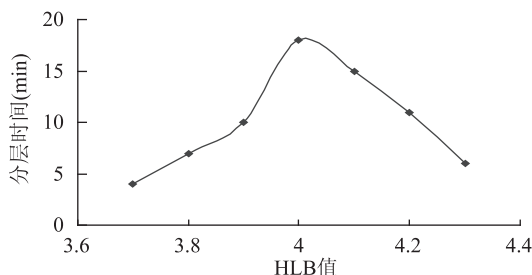


图 1 乳化剂的 HLB 值对乳状液稳定性的影响

2.2 微胶囊最优配方的确定

2.2.1 优化设计及实验结果 根据表 1 中的实验因素及水平,进行了 20 次实验,可分为 3 类:1~8,称为全面实验点;9~14,称为星号实验点;15~20,称为中心实验点。优化设计及实验结果见表 2。

表 2 优化实验设计及结果

实验号	X ₁	X ₂	X ₃	微胶囊化效率 (%)
1	-1	-1	-1	92.78
2	-1	-1	1	93.24
3	-1	1	-1	87.01
4	-1	1	1	89.2
5	1	-1	-1	93.56
6	1	-1	1	94.1
7	1	1	-1	82.15
8	1	1	1	84.26
9	-1.68179	0	0	97.16
10	1.68179	0	0	89.28
11	0	-1.68179	0	96.54
12	0	1.68179	0	78.24
13	0	0	-1.68179	93.27
14	0	0	1.68179	94.5
15	0	0	0	98.27
16	0	0	0	97.36
17	0	0	0	97.28
18	0	0	0	98.36
19	0	0	0	96.58
20	0	0	0	96.49

2.2.2 回归模型的建立及显著性检验 以微胶囊化效率为响应值,经过回归拟合,得到回归方程为 $Y = 97.77446 - 1.567894X_1 - 4.527892X_2 + 0.539556X_3 - 1.926269X_1^2 - 3.987487X_2^2 - 1.691156X_3^2 - 1.43X_1X_2 + 0.4125X_2X_3$ 。运用 SAS RSREG 程序对实验点的响应值进行回归分析可知,方程的相关系数 $R^2 = 0.9559$,说明方程的拟合度比较好。

回归方程的显著性分析如表 3 所示,方程 $Pr < 0.0001$,表明方程高度显著,即此实验方法是可靠的。回归方程各项系数的方差分析结果表明,方差的一次项、二次项对结果的影响都是显著的。

表 3 回归方程显著性分析

回归方程	Y
F 值	24.06
Pr > F	<0.0001
显著性	**

注: ** 表示高度显著。

2.2.3 微胶囊最优配方的优化 图2为壁材A的添加量和载量对包埋率的影响,可以看出,在选定的条件范围内,两个因素的改变都会引起包埋率的降低。当载量一定时,壁材A的添加量在接近中间偏下的区域有较大的值,即添加A的量较小有利于提高微胶囊的包埋率,而添加A又可以改善最终产品的颜色,需综合考虑。

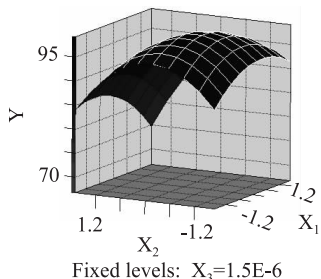


图2 壁材A的添加量和载量对包埋率的影响

图3为壁材A的添加量和乳化剂的添加量对包埋率的影响,可以看出,在壁材A的添加量一定的情况下,乳化剂的添加量在中心范围内微胶囊的包埋率较高,乳化剂添加量的最优编码值接近0。

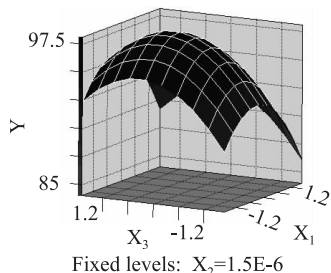


图3 壁材A的添加量和乳化剂的添加量对包埋率的影响

图4为载量和乳化剂的添加量对包埋率的影响,可以看出,当乳化剂添加量一定时,载量越大,微胶囊的包埋率越低,且表面酸量较多,易引起微胶囊粘连;而在载量很小的区域,包埋率出现了一个较小的值,可能是因为当添加的芯材量过小时,有一部分壁材没有包酸而直接形成实心微胶囊,取样测定包埋率时取出一部分实心微胶囊而导致包埋率略低,而实际添加的酸被全部包覆。

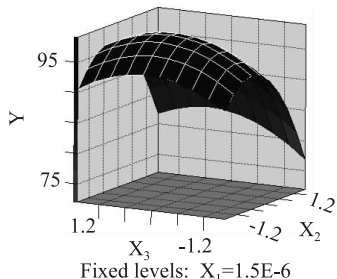


图4 载量和乳化剂的添加量对包埋率的影响

对上述回归方程进行求解,当 $X_1 = -0.212190$, $X_2 = -0.224774$, $X_3 = 0.095522$ 时,即当壁材A的含量为47.88%,载量为17.76%,乳化剂的添加量为5.05%时,包埋率Y有最大值98.15%。

2.2.4 最优配方的验证 依据上述所得的最优配方,进行重复实验3次,取平均值,测定微胶囊的包埋率为97.61%,与最佳值接近。由于实际生产中以

载量大为宜,所以选择载量为25%,其它条件不变,所得微胶囊包埋率为94.45%。由此可见依据RSA法所确定的配方组成可靠。

2.2.5 喷雾冷却法工艺条件的确定 以乳酸为芯材,采用微胶囊最优配方,以微胶囊的包埋率作为评价指标,经实验得,最优喷雾冷却条件为进料温度70℃,冷却室温度20℃,雾化盘转速为20000r/min,所得产品包埋率接近最优值。

2.2.6 微胶囊化柠檬酸 根据喷雾冷却微胶囊的最优配方,对柠檬酸进行包埋实验三次,包埋率平均值为93.78%,包埋率较高,且产品性状较好。由于柠檬酸为粉末态,其微胶囊产品比乳酸微胶囊的流动性好。

2.2.7 微胶囊产品在光学显微镜下的结构观察 图5和图6分别为微胶囊产品在160倍和640倍的光学显微镜下的观察图片,可以看出,微胶囊产品颗粒圆整,大小比较均一,无裂痕,微胶囊表面具有较好的完整性和致密性。



图5 160倍显微镜下微胶囊的表面结构

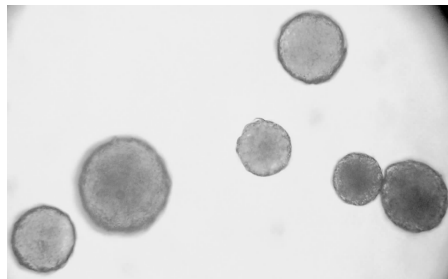


图6 640倍显微镜下微胶囊的表面结构

3 结论

3.1 低熔点的A、B复合物可以作为喷雾冷却法生产温度控制瞬间释放微胶囊的良好壁材,壁材A含量为47.88%、乳化剂添加量为5.05%、芯壁比为1:3,在进料温度70℃、冷却室温度20℃、雾化盘转速20000r/min的条件下冷喷雾,可以得到包埋率为95.45%的微胶囊酸味剂,且对于水溶性的酸味剂芯材具有普遍的适用性,所得的微胶囊产品状态较好。

3.2 采用喷雾冷却法微胶囊化设备简单、投资少、生产效率高,在低温条件下对物料进行微胶囊化,得到产品品质较好,是一种比较理想的微胶囊化技术。

参考文献:

- [1] 鲍鲁生. 食品工业中应用的微胶囊技术[J]. 食品科学, 1999(9):6~9.
- [2] 鲍鲁生. 食品工业中应用的微胶囊技术(续)[J]. 食品科学, 1999(10):6~9.

冻融稳定型羟丙基—磷酸单酯糯玉米淀粉的制备工艺研究

张运艳, 张 晖, 姚惠源

(江南大学食品科学与技术国家重点实验室, 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要:以糯玉米淀粉为原料, 制备冻融稳定型羟丙基—磷酸单酯复合变性淀粉, 并对磷酸盐浓度、羟丙基取代度、反应温度、反应时间、pH、尿素浓度、磷酸盐配比对羟丙基—磷酸糯玉米淀粉的冻融稳定性和磷酸分子取代度的影响进行了研究。通过单因素和正交实验, 确定制备冻融稳定型羟丙基—磷酸单酯糯玉米淀粉的最佳工艺条件为: 磷酸盐浓度 30%、羟丙基取代度 0.12、反应温度 140℃、反应时间 120min、pH5.5、尿素浓度 4%、磷酸盐配比 3:1。

关键词:糯玉米淀粉, 复合变性, 冻融稳定性, 分子取代度

Study on preparation of hydroxypropylated–phosphate monoester waxy maize starch with freeze–thaw stabilization

ZHANG Yun-yan, ZHANG Hui, YAO Hui-yuan

(State Key Laboratory of Food Science and Technology (Jiangnan University), School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: The waxy maize starch was used to produce the hydroxypropylated–phosphate monoester compound modification starch which had freeze–thaw stabilization. Concentration of orthophosphate, the substitution of hydroxypropylated waxy maize starch, reaction temperature, reaction time, pH, amount of urea, proportion of tow kinds of orthophosphate which effected on freeze–thaw stabilization and phosphate molar substitution of hydroxypropylated– phosphate monoester waxy maize starch were studied. By the single factor tests and orthogonal experiments, the following optimum conditions were obtained: concentration of orthophosphate 30%, substitution of hydroxypropylated waxy maize starch 0.12, reaction temperature 140℃, reaction time 120min, pH 5.5, amount of urea 4%, $\text{Na}_2\text{HPO}_4:\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 3:1.

Key words: waxy maize starch; compound modification; freeze–thaw stabilization; molar substitution

中图分类号: TS236.9

文献标识码: B

文章编号: 1002–0306(2008)05–0235–04

糯玉米是玉米的一个亚种, 胚乳几乎全部为支链淀粉, 这不但使糯玉米淀粉具有高度的粘滞性、良

好的适口性、较好的吸水性、高度的透明度等优点^[1], 而且使糯玉米淀粉更易于消化, 消化率可达 85%, 比普通玉米高 20% 以上^[2]。糯质淀粉还具有良好的抗老化特性和抗凝沉特性, 可以延长产品的货架寿命^[3], 这是普通直链淀粉如普通玉米、马铃薯、小麦淀

收稿日期: 2007–10–11

作者简介: 张运艳(1974–), 女, 硕士, 研究方向: 谷物功能成分。

[3] 梁治奇. 微胶囊技术及其应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.

[4] 吴克刚, 柴向华. 食品微胶囊技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006. 226–227.

[5] United States Patent[P]. 4772477, 1988–09–20.

[6] 杨芳, 黎钢. 温度控制瞬间释放微胶囊[J]. 化工进展, 2003(9): 965–968.

[7] Yin Yongguang. Emulsification technology for water–in–oil emulsion of soybean salad oil[J]. Transactions of the CSAE, 2003, 19(5): 32.

[8] 邓泽元, 余迎利. 微胶囊油性茶多酚及其抗氧化能力的研究[J]. 食品科学, 2001(11): 37–39.

[9] 徐文秀, 吴彩娥. 气流式锐孔法制作丁香油微胶囊的研究[J]. 食品工业科技, 2005(6): 96–99.

[10] Nadia Passerina. Controlled release of verapamil hydrochloride from waxy microparticles prepared by spray congealing[J]. Journal of Controlled Release, 2003, 88: 263–275.

[11] 赵晓燕, 冯作山. 番茄红素的微胶囊化研究[J]. 粮油食品科技, 2006(4): 45–47.