

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2018.05.005

明胶软糖咀嚼过程主成分释放动力学研究

于浩¹, 徐晓飞², 俞经虎^{1*}

(1. 江南大学机械工程学院, 江苏无锡 214122; 2. 维乐维营养与健康研究中心, 广东广州 510623)

摘要:为了解决功能性明胶软糖在口腔咀嚼过程中营养成分的释放不充分的问题,课题组以维生素C保健软糖为实验材料,通过仿生咀嚼机器人模拟口腔温度环境和唾液分泌的咀嚼实验,建立明胶软糖在不同咀嚼参数(咀嚼次数、咀嚼形变、唾液量和咀嚼速度)下的主成分维生素C的释放动力学曲线。获得了维生素C的释放量与咀嚼次数、咀嚼形变、唾液量和咀嚼速度的关系;并依据正交实验数据建立了营养成分释放量与咀嚼参数之间的多元线性回归模型;基于多元线性回归模型,优化获得了最大释放量的最优咀嚼条件。课题组提出的基于仿生咀嚼实验建立主成分释放动力学模型的方法对粘弹性功能性食品面向营养成分最优释放的研制具有重要的参考意义。

关键词:明胶软糖;成分释放;正交试验;回归方程

中图分类号:TS246;TQ466.3 文献标志码:A 文章编号:1005-2895(2018)05-0024-05

Study on Kinetics of Principal Component Release During Chewing Process of Gelatin

YUHao¹, XU Xiaofei², YU Jinghu^{1*}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. Wewow Nutrition and Health Research Center, Guangzhou 510623, China)

Abstract: In order to solve the problem of inadequate release of nutrients during oral chewing process of functional gelatin gums, gelatin jelly contained vitamin C was taken as the experiment object. The oral temperature environment and salivary secretion were simulated by a bionic chewing robot in the experiment to establish the release dynamics of the main component vitamin C of gelatin jelly under different chewing parameters (chewing frequency, chewing deformation, saliva volume and chewing speed). The correlation between the amount of released vitamin C and the chewing frequency, chewing deformation, saliva volume and chewing speed was obtained. A multivariate linear regression model between nutrient release and chewing parameters was established based on orthogonal experimental data. Based on the model, the optimal chewing conditions for the maximum release amount of vitamin C were optimized. The proposed method based on bionic chewing experiment to establish the release kinetic model of principal component has great significance of reference for the development of viscoelastic foods for the optimal release of nutrients.

Keywords: gelatin jelly; composition release; orthogonal test; regression model

维生素C又称抗坏血酸,是一种水溶性维生素,是人体需要最多的水溶性维生素。维生素C具有增强人体免疫力,提高幼儿智力等重要作用,是人体不可或缺的一种维生素。因此,每天补充人体所需维生素C对调节人体机能、预防身体疾病显得非常重要^[1-2]。

由维乐维公司研发的维生素C保健软糖,是以维生素C为主要原料,并添加琼脂、明胶、水和白砂糖等原料制成,软糖口感适中,具有不同口味,是一种补充人体维生素C的保健食品。

为了探究口腔咀嚼参数对于软糖中维生素C释

收稿日期:2018-05-01;修回日期:2018-05-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51375209)。

第一作者简介:于浩(1994),男,河北唐山人,硕士研究生,主要研究方向为仿生机械设计。通信作者:俞经虎(1973),男,安徽芜湖人,教授,博士生导师,主要从事仿生机器人研究。E-mail:jhyu@jiangnan.edu.cn

放量的影响,课题组利用6自由度咀嚼机器人模拟人类口腔咀嚼运动^[3],对维生素C软糖进行了基于不同咀嚼时间、咀嚼次数、咀嚼形变和咀嚼唾液量的4因素3水平的正交实验,找到最适宜维生素C释放的咀嚼环境^[4]。通过对实验数据的分析,建立软糖中离子释放的回归模型,为软糖中主成分更好的释放提供理论指导。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 材料

1) 加勉维生素C软糖:2.5 g/粒;

2) 人工唾液: XH-005, pH6.8。成分为 NaCl、KCl、CaCl₂·2H₂O、NaH₂PO₄·2H₂O、Na₂S·2H₂O 及 CN₂H₄O。

3) 维生素C标准溶液:维生素C质量分数0.25%和0.45%。

1.1.2 设备

6自由度仿生咀嚼机器人;高效液相色谱仪,型号1260;HH-4A数显恒温水浴锅;温度计;烧杯。

1.2 咀嚼实验设计

软糖中维生素C总量测定:用天平称取维生素C软糖样品0.25 g,消解后制成样品溶液10 mL,经检测计算得出单颗软糖中维生素C总量。

单因素实验设计:实验前将维生素C软糖进行25℃恒温水浴,利用咀嚼机器人对软糖进行咀嚼,过程中改变咀嚼参数,收集破裂的软糖样品固液混合物,经过滤稀释定容后进行维生素C质量分数的仪器测定,每组实验样本数量为2;分别按照:咀嚼速度20,40,60,80和100 mm/min;咀嚼形变为80%,85%,90%,95%和100%;设置咀嚼次数为4,6,8,12和15次;与唾液混合时间为20,60,300,420与600 s;加入唾液量为2,4,6,8和10 mL。设置因素水平进行咀嚼实验,检测维生素C质量分数,得到咀嚼过程中各因素与维生素C的释放量之间的单因素关系曲线。

正交实验设计:通过改变咀嚼次数A,咀嚼形变B,唾液量C和咀嚼速度D进行组合,设计出9组回归正交试验^[5],完成实验检测维生素C的释放量,以9组样品中维生素C质量分数作为评价指标,选出最优的维生素C释放环境。

1.3 维生素C检测

维生素C检测方法:《中华人民共和国药典》2010年版二部中“维生素C”项下“含量测定”规定的高效液相色谱法进行测定^[6]。

测定步骤:取不同质量分数的维生素C标准储备液进行标准曲线、线性范围和相关系数的测定。将标准溶液与稀释处理后的样品(置于棕色瓶中于4℃冰箱中保存)注入色谱仪中,对维生素C进行定性分析,用峰面积按外标法定量分析质量分数^[7]。

1.4 实验数据分析

运用SPSS 17.0统计软件和Origin 9.0软件:①绘制咀嚼次数、咀嚼时间、唾液量、咀嚼速度和咀嚼形变的单因素实验曲线;②分析正交试验结果,进行方差分析,得出各因素对实验指标的影响规律,选出最优实验环境并建立多元线性回归模型。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

在不同咀嚼速度、唾液浸泡时间、唾液添加量、咀嚼形变、咀嚼次数下维生素C的释放量曲线,如图1~5所示(单颗软糖中维生素C总量约为23.5 mg)。

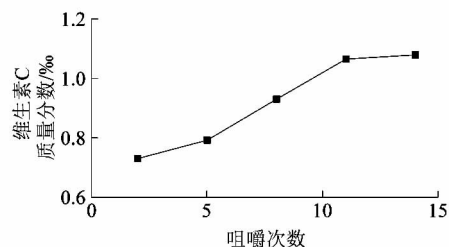


图1 咀嚼次数对离子释放量的影响

Figure 1 Influence of chewing frequency on ion release

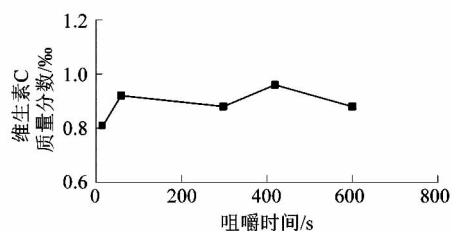


图2 唾液浸泡时间对离子释放量的影响

Figure 2 Effect of salivary immersion on ion release

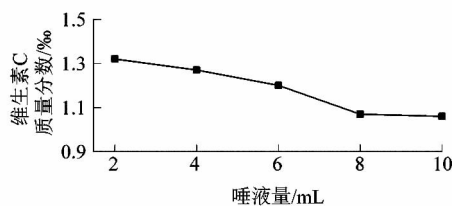


图3 唾液量对离子释放量的影响

Figure 3 Influence of saliva amount on ion release

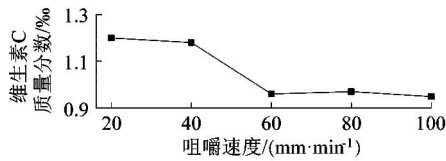


图4 咀嚼速度对离子释放量的影响

Figure 4 Influence of chewing speed on ion release

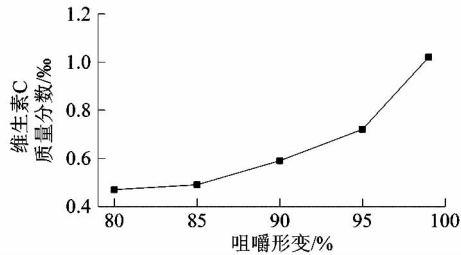


图5 咀嚼形变对离子释放量的影响

Figure 5 Effect of chewing deformation on ion release

由图1~5可以看出,随着咀嚼次数、唾液量、咀嚼速度和咀嚼形变的不断变化,维生素C的释放也呈现了显著的变化,而唾液浸泡的时间与离子的释放量没有明显的相关性,因此选取咀嚼次数、唾液量、咀嚼速度和咀嚼形变4个因素作为正交实验的影响因素。根据试验曲线可以得出,维生素C在咀嚼次数从6变化到12时,维生素C释放量占到总变化量的78.2%,继续增加咀嚼次数至15,释放量几乎无变化,说明在咀嚼次数大于12时,软糖已经完全破裂,能够实现与唾液的充分混合,增加咀嚼次数不会提高维生素C释放量,反而会降低效率。当唾液添加量从2 mL变化到8 mL,维生素C释放的变化量占到总变化量的93.2%;咀嚼速度由40 mm/min变化到80 mm/min,离子释放量变化占到了总变化量的76.4%;当咀嚼速度和唾液分泌量的水平继续降低时,维生素C的释放量趋于稳定;而咀嚼形变由80%变化到100%的过程中,离子释放量随着形变变化效果显著。由此确定正交试验的4个因素的3个水平分别可取咀嚼次数为6,9和12次;唾液添加量可取2,5和8 mL;咀嚼速度可取40,60和80 mm/min;咀嚼形变可取80%,90%和100%。

2.2 维生素C正交实验结果分析

正交实验由于具有均匀分散性和整齐可比性,其设计的实验具有强烈的代表性,往往能以较少的试验次数,分析出各因素的主次顺序以及对实验指标的影响规律,筛选出最满意的实验组合。根据L9(3⁴)正交试验设计表并结合单因素实验结果进行试验设计,各因素及水平如表1所示^[8]。

表1 维生素C释放量的正交实验因素水平

Table 1 Level of orthogonal experimental factors of vitamin C release

水平	咀嚼次数 A	咀嚼形变 B/%	唾液量 C/mL	咀嚼速度 D/(mm·min ⁻¹)
1	6	80	2	40
2	9	90	5	60
3	12	100	8	80

将正交试验所得的维生素C样品溶液经过滤后分别稀释10和20倍并定容到10 mL,置于棕色瓶中于4℃冰箱中保存,通过高效液相色谱法检测样品中维生素C质量分数,实验结果如表2所示。

表2 维生素C正交试验结果

Table 2 Orthogonal test results of vitamin C

实验号	试验因素				维生素C质量分数/%
	咀嚼次数 A	咀嚼形变 B/%	唾液量 C/mL	咀嚼速度 D/(mm·min ⁻¹)	
1	6	80	2	40	0.699 8
2	6	90	5	60	0.749 6
3	6	100	8	80	0.681 2
4	9	80	5	80	0.612 3
5	9	90	8	40	1.048 9
6	9	100	2	60	1.521 4
7	12	80	8	60	0.885 0
8	12	90	2	80	1.225 3
9	12	100	5	40	1.624 1

表3 维生素C释放量极差分析

Table 3 Range analysis of vitamin C release %

因素	k ₁	k ₂	k ₃	极差 R
A	0.710	1.061	1.245	0.535
B	0.732	1.008	1.276	0.543
C	1.149	0.995	0.872	0.277
D	1.124	1.052	0.840	0.285

注:k₁,k₂,k₃分别为1,2,3水平下维生素C释放量的均值。

表4 维生素C释放量方差分析

Table 4 Variance analysis of vitamin C release

方差来源	偏差平方和	自由度	方差	F比	显著性指标 P
A	0.443	2	0.221	16.47	<0.01
B	0.443	2	0.221	16.51	<0.01
C	0.116	2	0.058	4.31	<0.05
D	0.131	2	0.066	4.89	<0.05
误差	0.242	18	0.013		

注:F_{0.01}(2,18)=6.01,F_{0.05}(2,18)=3.55。

从表2~3直观分析^[9],在所选因素水平范围内,根据极差分析法判定,影响维生素C释放量的咀嚼因素依次为B>A>D>C,即咀嚼形变>咀嚼次数>咀

嚼速度 > 唾液量,咀嚼形变为维生素 C 释放过程中的主要影响水平。由表 4 方差分析结果可知,4 个因素对维生素 C 的释放均有显著性影响,其中因素 A 咀嚼次数和因素 B 咀嚼形变为维生素 C 释放过程中的极显著性影响因素(显著水平为 0.01)^[10]。

2.3 正交实验的多元线性回归分析

一次回归正交试验既能够消除回归项之间的相关性,同时计算简便,能够准确地建立因变量的回归模型,常用来确定最佳工艺条件和筛选因素^[11]。为了研

究维生素 C 的最佳释放环境,将 4 因素 3 水平按照编码表分别做变换:

$$x_1 = \frac{A-9}{3}; x_2 = \frac{B-90}{10}; x_3 = \frac{C-5}{3}; x_4 = \frac{D-60}{20}。$$

式中: x_1, x_2, x_3 和 x_4 分别代表变换后的咀嚼次数、咀嚼形变、唾液量和咀嚼速度。

根据正交实验结果进行维生素 C 的多元线性回归分析计算,结果如表 5 所示。其中 y 为维生素 C 质量分数。

表 5 维生素 C 四元线性回归分析计算
Table 5 Linear regression analysis of vitamin C

实验号	x_1	x_2	x_3	x_4	$y/\%$	$x_1 \cdot y$	$x_2 \cdot y$	$x_3 \cdot y$	$x_4 \cdot y$	y^2
1	-1	-1	-1	-1	0.699 8	-0.699 8	-0.699 8	-0.699 8	-0.699 8	0.489 7
2	-1	0	0	0	0.749 6	-0.749 6	0.000 0	0.000 0	0.000 0	0.561 9
3	-1	1	1	1	0.681 2	-0.681 2	0.681 2	0.681 2	0.681 2	0.464 0
4	0	-1	0	1	0.612 3	0.000 0	-0.612 3	0.000 0	0.612 3	0.374 9
5	0	0	1	-1	1.048 9	0.000 0	0.000 0	1.048 9	-1.048 9	1.100 2
6	0	1	-1	0	1.521 4	0.000 0	1.521 4	-1.521 4	0.000 0	2.314 7
7	1	-1	1	0	0.885 0	0.885 0	-0.885 0	0.885 0	0.000 0	0.783 2
8	1	0	-1	1	1.225 3	1.225 3	0.000 0	-1.225 3	1.225 3	1.501 4
9	1	1	0	-1	1.624 1	1.624 1	1.624 1	0.000 0	-1.624 1	2.637 7
合计					9.047 6	1.603 8	1.629 6	-0.831 4	-0.854 0	10.228 0

注:表中各数值用于表示回归方程的推导过程,除维生素 C 质量分数 y 外其余均为无量纲量。

$$\text{令 } l_{ii} = \sum_{k=1}^9 x_i^2; l_{iy} = \sum_{k=1}^9 x_i y_k。$$

则有

$$l_{11} = l_{22} = l_{33} = l_{44} = 6; l_{1y} = 1.603 8; l_{2y} = 1.629 6;$$

$$l_{3y} = -0.831 4; l_{4y} = -0.854 0。$$

所以正规方程组为

$$\begin{cases} 6b_1 & = 1.603 8, \\ 6b_2 & = 1.629 6, \\ 6b_3 & = -0.831 4, \\ 6b_4 & = -0.854 0. \end{cases}$$

$$\text{得: } b_1 = \frac{1.603 8}{6} = 0.267; b_2 = \frac{1.629 6}{6} = 0.272;$$

$$b_3 = \frac{-0.831 4}{6} = -0.139; b_4 = \frac{-0.854 0}{6} = -0.142;$$

$$b_0 = \bar{y} = \frac{9.047 6}{9} = 1.005。$$

所以回归方程有

$$\hat{y} = 1.005 + 0.267x_1 + 0.272x_2 - 0.139x_3 - 0.142x_4。$$

$$\text{即 } \hat{y} = -1.586 5 + 0.089 0A + 0.027 2B - 0.046 3C - 0.007 1D。$$

式中: \hat{y} 表示指标预测值; b_1, b_2, b_3, b_4 分别是 4 个自变

量系数。因为 b_1, b_2 为正, b_3, b_4 为负,所以维生素 C 的释放随因素 A, B 的增加而增加,随着因素 C, D 的减小而增加。

由单因素试验可以看出,随着咀嚼数超过 12 次、维生素 C 释放量已经不再增长,而当咀嚼速度和唾液分泌量的水平继续降低时,维生素 C 的释放量趋于稳定,因此,软糖通过咀嚼后维生素 C 释放量存在一个最大值,此时的最优释放环境 $A = 12, B = 100\%, C = 2 \text{ mL}, D = 40 \text{ mm/min}$ 。由回归方程计算出相应的预测值 $\hat{y} = 1.83\%$, 释放率约为维生素 C 总量的 15.5%, 大于正交试验各次的实验结果。

通过 F 检验可以检验建立的回归模型是否成立^[12-13], 针对多元线性回归,其方差分析式为:

$$S_t = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2;$$

$$S_r = \sum_{i=1}^n b_i l_{iy};$$

$$S_e = S_t - S_r。$$

式中: S_t 为总平方和; S_r 为回归平方和; S_e 为残差平方和。

分析结果如表 6 所示。

表6 维生素C回归方程方差分析表

Table 6 Variance analysis of vitamin C regression equation

	平方和	自由度	均方和	F 比	显著性指标 P
回归	1.108 052 093	4	0.277 013 023	45.794 551 57	<0.01
残差	0.024 196 156	4	0.006 049 039		
总和	1.132 248 249	8			

注: $F_{0.01}(4,4) = 15.98$ 。

通过对回归方程进行方差检验,维生素C回归方程已达到0.01的显著统计程度,说明建立的方程具有统计学意义,可以用该回归方程对试验结果进行预测。

显著性检验已经表明对于实验误差来讲,因素和回归方程对于观测指标的影响是显著的,但影响指标的除已考虑的因素外,还存在未考虑到的因素,为了弥补显著性检验在全面性方面检验的不足,有必要对回归方程进行拟合优度 R^2 计算。拟合优度又称为决定系数,是指回归直线对观测值的预测程度, R^2 值的范围是0~1, R^2 越接近1,说明方程的拟合程度越好。且

$$R^2 = 1 - \frac{S_e}{S_t}$$

式中: $S_t = \sum (y_i - \bar{y})^2$; $S_r = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$;

$S_e = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$ 。

通过对维生素C回归方程进行拟合优度计算,得出维生素C释放性回归方程决定系数 $R^2 = 0.957$,即回归方程中所有自变量可以解释95.7%的因变量变化,这主要是因为释放过程受到较多因素的影响,回归方程仍然有未计入的变量,且实验过程中存在着随机误差。

3 结语

单因素和正交试验结果表明,各因素对维生素C释放的影响程度依次为咀嚼形变、咀嚼速度、咀嚼次数和唾液量。其中,咀嚼次数和咀嚼形变与离子的释放为正相关性,唾液量和咀嚼速度与离子的释放呈负相关性。

通过回归正交实验分析,建立了以咀嚼速度、咀嚼形变、咀嚼次数和唾液量为自变量,离子释放量为因变量的多元线性回归模型,通过对线性方程进行方差检验和拟合优度计算,表明维生素C回归模型在显著性

水平为0.01的范围内可以解释95.7%的自变量变化。得出维生素C释放的最佳咀嚼环境,即咀嚼次数为12、咀嚼形变为100%、唾液量为2 mL、咀嚼速度为40 mm/min。并根据回归模型预测出最佳环境下的维生素C最大释放量为3.66 mg,释放率为15.5%,为功能性软糖营养成分吸收提供了试验依据。

参考文献:

- [1] 刘平,李强,金庆中,等.保健食品及营养素补充剂中维生素C稳定性研究[J].中国食品卫生杂志,2011,23(2):138.
- [2] 雷惠芳,王辛,吴荣.保健食品中维生素C的稳定性实验观察[C]//食物营养强化营养标识及数据应用研讨会与培训班资料集.北京:中国营养学会,2003:159.
- [3] 肖悦.人工口腔模拟的口腔环境条件[J].国际口腔医学杂志,2001,28(3):146-148.
- [4] 张宜萍.“探究食物在口腔内的化学性消化”实验的难点及突破[J].生物学教学,2015,40(10):59-60.
- [5] 刘瑞江,张业旺,闻崇炜,等.正交试验设计和分析方法研究[J].实验技术与管理,2010,27(9):52-55.
- [6] 莫海涛,杜玉兰,黎庆涛,等.反相高效液相色谱法测定发酵饮料中有机酸和维生素C的含量[J].食品工业科技,2007(2):230-232.
- [7] 刘先德.高效液相色谱在食品质量检测中的应用[J].中国高新技术企业,2015(18):50-52.
- [8] 郑礼娟,秦昆明,蔡皓,等.多指标正交试验优选白术芍药散提取工艺[J].中国中药杂志,2013,38(10):1504-1509.
- [9] 仲冉,李满香,何璐,等.正交试验法优化罗汉果茎叶中萜苷提取工艺[J].中国食品添加剂,2017(9):118-123.
- [10] 马荣池,彭光华,李春美,等.正交实验法优选马尾松花粉多糖的提取工艺[J].食品工业科技,2007(11):164-166.
- [11] 苏有炜.实验设计与数据处理[M].苏州:苏州大学出版社,2002:178-181.
- [12] 郭晓山.用回归正交试验设计优化注浆堵水材料配方[J].煤田地质与勘探,1997(4):42-45.
- [13] 陈刚,胡勇.回归正交试验在冷冲拉深成形中的应用研究[J].四川理工学院学报(自然科学版),2015(3):16-21.