

孙雯, 阎佳楠, 来斌, 等. 负载褪黑素和枸杞粉的凝胶糖果的研制及特性研究 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(22): 201–209. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020137

SUN Wen, YAN Jianan, LAI Bin, et al. Preparation and Characterization of Gummies Loaded with Melatonin and *Lycium barbarum* L. [J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(22): 201–209. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020137

· 工艺技术 ·

负载褪黑素和枸杞粉的凝胶糖果的 研制及特性研究

孙 雯, 阎佳楠, 来 斌, 王 策, 吴海涛*

(大连工业大学食品学院, 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁大连 116034)

摘 要: 为了扩大褪黑素在凝胶类食品中的应用, 本研究以褪黑素和枸杞粉为主要成分, 研制一种方便食用的凝胶糖果。通过色差分析、质构分析、低场核磁共振分析和感官评价, 研究枸杞粉、明胶添加量及烘干时间对褪黑素凝胶糖果特性的综合影响。结果表明, 当枸杞粉添加量为 0.4%, 明胶添加量为 18%, 卡拉胶添加量为 5%, 山梨糖醇添加量为 17.5%, 麦芽糖醇添加量为 17.5%, 烘干时间为 18 h 时, 制成的凝胶糖果表面光滑, 弹性适口, 水分含量低于 20%, 褪黑素保留率为 92.0%~97.7%, 感官评分较高, 具有潜在的实际应用价值。

关键词: 褪黑素, 纳米颗粒, 枸杞, 凝胶特性, 糖果

中图分类号: TS246.5

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2023)22-0201-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023020137



本文网刊:

Preparation and Characterization of Gummies Loaded with Melatonin and *Lycium barbarum* L.

SUN Wen, YAN Jianan, LAI Bin, WANG Ce, WU Haitao*

(National Engineering Research Center of Seafood, School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: In order to expand the application of melatonin in gel food, convenient gummies loaded with melatonin and *Lycium barbarum* L. were developed in this study. The comprehensive effects of gelatin dose, *Lycium barbarum* L. powder level and drying time on the properties of melatonin gummies were investigated by color difference analysis, texture analysis, low field NMR analysis and sensory evaluation. The results showed that the gummies containing with 0.4% *Lycium barbarum* L. powder, 18% gelatin, 5% carrageenan, 17.5% sorbitol, 17.5% erythritol and drying for 18 h were elastic and palatable with smooth surface. The gummies had moisture content less than 20% and melatonin retention rate of 92.0%~97.7%, and high sensory evaluation with potential practical application.

Key words: melatonin; nanoparticles; *Lycium barbarum* L.; gel properties; gummy

褪黑素(Melatonin)是一种内源性吲哚胺类分子, 由松果体夜间产生, 并根据昼夜节律专门释放到血液中^[1], 在内分泌和神经系统调节中发挥多种生理功能, 包括促进睡眠^[2-3]、抗衰老^[4]、免疫调节^[5]、抗肿瘤等作用^[6]。在食品中褪黑素 1~3 mg/d 对改善睡眠是安全有效的, 已在 2020 年纳入最新修订的《保健

食品原料目录》中进行备案制管理^[7-8], 然而, 由于褪黑素水溶性差, 生物利用度低, 其在功能食品的广泛应用中受到限制^[9]。利用玉米醇溶蛋白和果胶多糖通过反溶剂沉淀法负载褪黑素制备成纳米颗粒, 可极大程度提高褪黑素等功能因子在应用过程中的稳定性和生物利用度^[10]。

收稿日期: 2023-02-15

基金项目: 辽宁省科技厅揭榜挂帅项目(2022JH1/10900010)。

作者简介: 孙雯(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: sunwen928@163.com。

* 通信作者: 吴海涛(1980-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品科学与工程, E-mail: wht205@163.com。

凝胶糖果作为一种休闲食品,品种多样,风味各异,具有组织细腻,口感爽滑,货架期长等特点,一直深受国内外消费者的喜爱,然而有关褪黑素类凝胶糖果的应用开发研究还未见报道。明胶是一种常用的食品增稠剂,在糖果生产中,使用明胶较淀粉、琼脂更富有弹性、韧性和透明性,但单一明胶在 35 ℃ 左右易融,需同其他凝胶剂复配使用^[1]。卡拉胶是一种硫酸多糖化合物,易吸水溶胀,具有凝胶性能好,成型温度低等优点,可在一定程度改善明胶的热稳定性。与蔗糖相比,糖醇具有低热量、低血糖、低龋齿的特点,因此本实验选择价格更低,口感更好的山梨糖醇和麦芽糖醇作为甜味剂^[12]。枸杞是茄科枸杞属植物,其药食同源的历史悠久,是名贵的中药材和高级滋补药品。枸杞的功效成分包括玉米黄素、类胡萝卜素、多种维生素、烟酸等^[13],并具有改善睡眠、抗氧化、抗肿瘤、清肝明目、神经保护和免疫调节作用^[14-16]。

随着人们健康认知水平的提升及功能食品对现代生活节奏要求的满足,高品位、低糖度、自然元素调配和营养强化食品越来越受到大众的青睐。本研究将负载褪黑素的玉米醇溶蛋白/果胶纳米颗粒、枸杞粉进行复配,研制一种具有潜在有益睡眠健康的凝胶类食品。通过色差分析、质构分析、低场核磁分析及感官评价,考察了明胶、枸杞粉添加量及烘干时间对凝胶糖果特性的综合影响,为褪黑素凝胶类产品的应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

褪黑素 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;玉米醇溶蛋白 美国 Sigma 公司;果胶 阿拉丁试剂(上海)有限公司;明胶、卡拉胶、山梨糖醇、麦芽糖醇、无水柠檬酸 食品级,睢县甘淳商贸有限公司;枸杞粉 武汉锦盼食品有限公司。

2KBTES-55 真空冷冻干燥机 美国 Virus 公司;JSM-7800F 热场发射扫描电镜 日本电子株式会社;HH-4 数显恒温水浴锅 江苏金坛荣华仪器制造有限公司;CP100NX 高速冷冻离心机 株式会社日立制作所;DHG-9070A 电热鼓风干燥箱 上海一恒科学仪器有限公司;SC-80C 自动色差仪 北京康光有限公司;TA.XT. plus 质构仪 英国 SMS 公司;MesoMR23-060V-1 低场核磁 苏州(上海)纽迈电子;DHS-20A 快速水分测定仪 上海舍岩仪器有限公司;UV-1240 紫外可见分光光度计 株式会社日立制作所。

1.2 实验方法

1.2.1 褪黑素纳米颗粒的制备 参考 Wang 等^[17]的方法并加以改进,取 750 mg 玉米醇溶蛋白溶于 50 mL 体积分数为 85% 的乙醇溶液中,常温条件下以 400 r/min 搅拌 1 h,加入 40 mg 褪黑素继续搅拌 1 h,离心(3000 r/min, 10 min)除去不溶性杂质,得到褪黑素/玉米醇溶蛋白分散液,在 4 ℃ 条件下储存备用。

取 0.1 g 果胶溶于 100 mL 去离子水中,在 800 r/min 的强力搅拌下搅拌过夜,离心(3000 r/min, 10 min)取上清液,在 4 ℃ 条件下保存备用。采用反溶剂沉淀法,将 4 mL 褪黑素/玉米醇溶蛋白溶液匀速分散至 16 mL 的蒸馏水中,分散的同时以 800 r/min 的速度磁力搅拌 4 min,制得褪黑素/玉米醇溶蛋白纳米颗粒分散液,在 40 ℃ 和 0.01 MPa 的压力下使用旋转蒸发器 30 min 以蒸发乙醇。随后加入适量的蒸馏水以补偿蒸发造成的体积损失。将褪黑素/玉米醇溶蛋白纳米颗粒分散液倒入 20 mL 上述果胶溶液中,以 800 r/min 连续搅拌 30 min,最终形成负载褪黑素的玉米醇溶蛋白/果胶纳米颗粒分散液(以下简称褪黑素纳米颗粒),经冷冻干燥机冻干 72 h 后得到褪黑素纳米颗粒冻干粉,在 -80 ℃ 条件下储存备用。

1.2.2 纳米颗粒粒径和 PDI 的测定 在 25 ℃ 条件下通过激光粒度仪测量了新鲜制备的褪黑素纳米颗粒分散液的粒径、多分散指数(PDI)。

1.2.3 微观结构分析 将褪黑素纳米颗粒冻干粉均匀的撒在导电胶上,并进行喷金。采用 JSM-7800F 热场发射扫描电子显微镜观察负载褪黑素的玉米醇溶蛋白/果胶纳米颗粒的微观结构及形貌。

1.2.4 纳米颗粒褪黑素包埋率的测定 参考 Wang 等^[17]的方法并加以改进,准确称取褪黑素纳米颗粒冻干粉 0.1 g 于试管中,加入 20 mL 无水乙醇,在室温下超声处理 20 min 后,将提取液以 5000 r/min 离心 10 min,取上清液,用无水乙醇适当稀释后在褪黑素最大吸收波长 278 nm 处测其吸光度值,根据标准曲线 $y=0.0275x-0.0065$ ($R^2=0.9997$) 计算褪黑素含量,按下式计算褪黑素包埋率。

$$\text{包埋率}(\%) = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

式中: m_1 为包埋样品中的褪黑素质量, g; m_0 为加入的褪黑素质量, g。

1.2.5 凝胶糖果工艺流程 参考许粟等^[18]的方法并加以改进。

称取枸杞粉、明胶、卡拉胶、山梨糖醇、麦芽糖醇、无水柠檬酸
↓
褪黑素纳米颗粒冻干粉复溶 → 搅拌均匀
↓
成品 ← 干燥 ← 脱模 ← 浇注 ← 水浴加热

操作要点:准确称量 1 g 褪黑素纳米颗粒冻干粉溶于 50 mL 去离子水中,搅拌至全部溶解。根据试验配方准确称取枸杞粉、明胶、卡拉胶、山梨糖醇、麦芽糖醇、无水柠檬酸于褪黑素纳米颗粒溶液中,于 70 ℃ 恒温水浴锅中加热 20 min,每间隔 4 min 搅拌一次。将溶解好的混合液用滴管移取 5 mL 至食品级硅胶模具中,4 ℃ 过夜冷却成型,脱模,在 25 ℃ 条件下干燥后得成品。

经预实验,卡拉胶、山梨糖醇、麦芽糖醇、无水柠檬酸的添加量因所选浓度较低,对凝胶糖果的色

差、质构、水分分布没有显著影响,因此本实验将探究枸杞粉、明胶添加量及烘干时间对凝胶糖果综合特性和感官评价的影响。固定明胶添加量为 18%,卡拉胶添加量为 5%,糖醇添加量为 35%(山梨糖醇:麦芽糖醇=1:1),无水柠檬酸添加量为 0.8%,烘干时间为 18 h(25 ℃),探究不同枸杞粉添加量(0%、0.4%、0.8%、1.2%、1.6%)对凝胶糖果综合特性和感官评价的影响;固定枸杞粉添加量为 0.4%,卡拉胶添加量为 5%,糖醇添加量为 35%(山梨糖醇:麦芽糖醇=1:1),无水柠檬酸添加量为 0.8%,烘干时间为 18 h(25 ℃),探究不同明胶添加量(12%、14%、16%、18%、20%)对凝胶糖果综合特性和感官评价的影响;固定枸杞粉添加量为 0.4%,明胶添加量为 18%,卡拉胶添加量为 5%,糖醇添加量为 35%(山梨糖醇:麦芽糖醇=1:1),无水柠檬酸添加量为 0.8%,探究不同烘干时间(0、6、12、18、24 h)对凝胶糖果综合特性和感官评价的影响。

1.2.6 色差的测定 使用标准白板将色度计标准化,利用反射模式比较每个样品和标准白板之间的色差,总色差值(ΔE)计算如下:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L^*)^2 + (a - a^*)^2 + (b - b^*)^2}$$

其中, L 、 a 、 b 为标准白板的颜色参数值, L^* 、 a^* 、 b^* 为不同凝胶糖果颜色参数值。

1.2.7 质构特性的测定 将室温(25 ℃)平衡 30 min 后的凝胶糖果切成圆柱体(直径 1.5 cm,高 1 cm),用 TA.XT.plus 质构仪的探头(P50)测定其质构特性。测前、测中、测后速率分别为 5.0、1.0、1.0 mm/s,连续两次下压,压缩形变比例为 50%,触发力 5 g。

1.2.8 水分分布的测定 参考 Yan 等^[19]的方法并加以改进,用低场核磁共振分析仪探究凝胶糖果的水分分布特性。磁场强度为 0.5 T,频率为 23.2 MHz。应用 MultiExp Inv 分析软件得到 Carr-Purcell-Meiom-Gill(CPMG)衰变曲线的横向自旋-自旋(T_2)数据的指数分布拟合。

从自旋回波成像序列扫描凝胶样品的 T_1 和 T_2 质子密度图像。样品在 100×100 mm 的视野下观察,分 3 层进行分析,层厚、层间距和偏移量分别为 2.0、1.0、15.2 mm, T_1 和 T_2 的质子密度图像的重复时间和回波时间分别为 $T_R=500$ ms, $T_E=2.0$ ms 和 $T_R=1600$ ms, $T_E=5.0$ ms。

1.2.9 水分含量的测定 取 2.5 g 凝胶糖果置于快速水分测定仪托盘内进行绝对水分含量的测定。

1.2.10 褪黑素保留率的测定 参考 Kumar 等^[20]的方法并加以改进,将每个凝胶样品(1 g)与 5 mL 去离子水混合,并在研钵和研杵中研磨直至完全溶解。随后,将悬浮液以 8000 r/min 离心 10 min,分离出澄清的上清液用无水乙醇适当稀释,使用紫外可见分光光度计在 278 nm 测得褪黑素的保留率。

1.2.11 感官评价 由 10 位经过培训的人员(男女比例为 1:1)组成评定小组对凝胶糖果外形、软硬度、弹性、黏牙性、咀嚼性、甜度进行评分,评定人员品尝不同组凝胶糖果之前要用矿泉水漱口,以免影响结果。单项评分范围为 0~9 分,计算所有小组成员各项数据的平均值,评分标准如表 1 所示。

表 1 凝胶软糖的感官评分细则
Table 1 Sensory grading rules of gummies

项目	评分标准(分)	
外形	成型好,色泽诱人	7~9
	稍软塌,色泽较深/浅	4~6
	严重软塌,色泽过深/浅	1~3
软硬度	软硬适中	7~9
	稍软或稍硬	4~6
	过软或过硬	1~3
弹性	弹性强	7~9
	弹性稍差	4~6
	弹性差	1~3
黏牙性	不黏牙	7~9
	轻微黏牙	4~6
	严重黏牙	1~3
咀嚼性	咀嚼性较好	7~9
	咀嚼性较差	4~6
	咀嚼性差	1~3
甜度	甜度适中	7~9
	甜度稍大或稍小	4~6
	甜度过大或过小	1~3

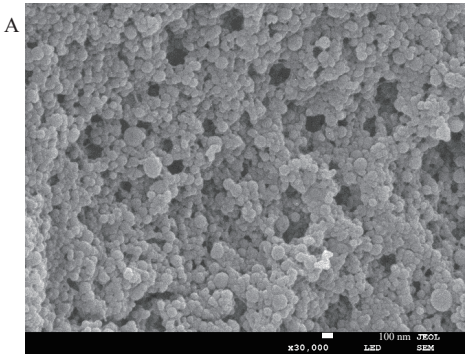
1.3 数据处理

所有试验平行测定三次,结果以平均值±标准差表示。实验数据采用 IBM SPSS 统计软件进行方差和显著性分析,显著性水平 $P<0.05$,使用 Origin 2019 软件进行图表绘制。

2 结果与分析

2.1 褪黑素纳米颗粒的特性及微观结构

采用反溶剂沉淀法制备了负载褪黑素的玉米醇溶蛋白/果胶复合纳米颗粒,通过扫描电镜对其微观结构进行观察,结果如图 1 所示。颗粒具有较好的球形结构,粒径多数为 150~200 nm, $PDI<0.3$,颗粒分布均匀,且褪黑素的包埋率为 92.1%±0.93%。褪黑素纳米颗粒的形成主要是由于三种物质间形成了氢键和疏水力驱动,阴离子果胶的添加使颗粒之间的静电排斥力增强,提高了体系稳定性,有利于褪黑素在食品加工领域中的应用,Kumar 等^[20]也利用纳米载体包埋甜菜红碱并用于凝胶糖果的制备,从而提高了甜菜红碱在应用过程中的稳定性和保留率。



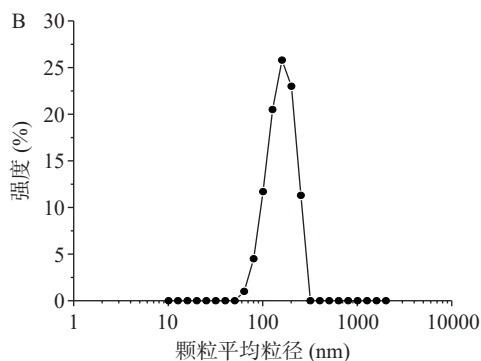


图1 褪黑素纳米颗粒微观结构(A)及粒径分布(B)

Fig.1 Microstructure (A) and particle size distribution (B) of nanoparticles loaded with melatonin

2.2 枸杞粉添加量对褪黑素-枸杞粉凝胶糖果特性的影响

食品颜色是食品品质的重要评价指标之一,对于食品的商品价值有重要影响^[21]。枸杞子药食同源,味甘甜,色泽红而不艳,是天然的食源性着色剂。CIELab 颜色系统是目前色泽研究中应用较多的色彩系统^[22],由 L^* 、 a^* 、 b^* 参数值共同确定一种颜色,其中 L^* 值代表颜色的亮暗程度; a^* 值表示从绿色到红色的范围; b^* 值表示从蓝色到黄色的范围。不同枸杞粉添加量的凝胶糖果照片如图 2A 所示,由于明胶的存在,未添加枸杞粉时凝胶糖果呈浅黄色,随着枸杞粉添加量的增大,凝胶糖果呈橘黄色。从表 2 可以看出,随着枸杞粉添加量的增加,凝胶糖果的亮度显著减小(L^* 值从 71.1 降至 58.8, $P<0.05$),红度和黄度显著增加(a^* 值从 -114.2 增至 -110.5, b^* 值从 20.9 增至 50.6, $P<0.05$),这与图 2A 的结果一致。由感官评价结果可知(图 2B),枸杞粉添加量在 0.4% 时褪黑素凝胶糖果感官评分最高,酸甜风味最佳,在添加量高

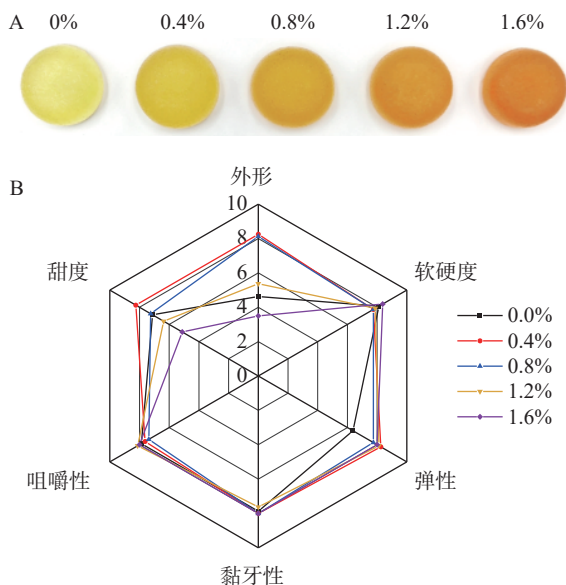


图2 枸杞粉添加量对凝胶糖果外观形态(A)和感官评价(B)的影响

Fig.2 Effects of *Lycium barbarum* L. powder addition on the appearance (A) and sensory evaluation (B) of gummies

表2 枸杞粉添加量对凝胶糖果色差的影响

Table 2 Effects of *Lycium barbarum* L. powder addition on color difference of gummies

枸杞粉添加量(%)	L^*	a^*	b^*	ΔE
0	71.14±0.61 ^a	-114.20±1.36 ^b	20.93±1.75 ^d	30.84±0.94 ^d
0.4	69.92±0.82 ^a	-119.00±1.65 ^a	34.87±2.25 ^c	41.91±1.66 ^c
0.8	65.12±1.35 ^b	-114.98±1.12 ^b	39.71±1.88 ^b	48.76±2.32 ^b
1.2	62.12±2.48 ^c	-114.43±2.98 ^b	49.45±1.96 ^a	58.59±2.73 ^a
1.6	58.82±1.26 ^d	-110.53±1.75 ^c	50.62±1.69 ^a	61.74±1.55 ^a

注: 同列不同小写字母表示差异显著($P<0.05$); 表3同。

于 0.4% 后酸涩感越来越大,且色泽过深,综合考虑选择 0.4% 的枸杞粉添加量进行后续研究。

2.3 明胶添加量对褪黑素-枸杞粉凝胶糖果特性的影响

近年来,质构分析作为一种快速、可量化的分析技术在食品工业中得到了广泛的应用,TPA 质构通过模拟口腔对食品的咀嚼过程对食品质构进行感官评价,对样品进行二次压缩测试,获得质构特性参数^[23]。不同明胶添加量对褪黑素纳米颗粒凝胶糖果质构特性的影响如图 3 所示。结果表明,随着明胶添加量的增加,凝胶糖果的硬度(图 3A)、胶着度(图 3C)、咀嚼度(图 3E)均具有显著提高($P<0.05$),对其弹性(图 3B)、黏聚性(图 3D)和回复性(图 3F)的影响均不显著($P>0.05$)。卡拉胶对明胶质构特性的影响主要是因为卡拉胶与明胶分子间的交联作用,卡拉胶的加入使其带负电荷的硫酸盐基团与明胶中带正电荷的基团通过局部静电相互作用形成一定的网络结构^[24]。随明胶添加量的增加,二者间的交互作用加强,分子间的联结程度增加,使凝胶网络结构更加致密,表现为硬度和胶着度的显著增强,而弹性凝胶体系自行恢复的能力有关^[25],变化不显著。

目前,低场核磁共振技术在研究食品干燥、贮藏、复水等过程中水分的状态与分布得到了广泛应用。即通过测定弛豫时间的变化解释样品中水分的分布状态和变化规律,具有快速、无损、有效等优点^[26]。不同明胶添加量的凝胶糖果横向弛豫时间 T_2 反演图如图 4A 所示。凝胶糖果 T_2 反演图有 3 个峰,分别标记为 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 。其中,如表 3 所示, T_{21} (0.40~0.46 ms) 为强结合水, T_{22} (5.72~10.19 ms) 为弱结合水, T_{23} (74.60~114.44 ms) 为不易流动水,没有检测到自由水(T_{24})^[27]。随着明胶添加量的增加,结合水(T_{21} 和 T_{22})无明显迁移变化,但 T_{23} 有明显差异($P<0.05$),这部分水为不易流动水,对食品的品质和货架期有重要影响^[28]。这说明混合体系中的结合水与明胶或卡拉胶基团结合紧密,受到的束缚力较大,弛豫速率大,弛豫时间较短^[29],在两种胶体的相互作用下,随着明胶添加量的增加,整个混合体系的分子间作用力增强,氢质子自由度降低,水分含量(图 4B)从 28.44% 降至 19.16%。同时,明胶添加量的变化对褪黑素的保留率(图 4B)无显著影响($P>0.05$),为

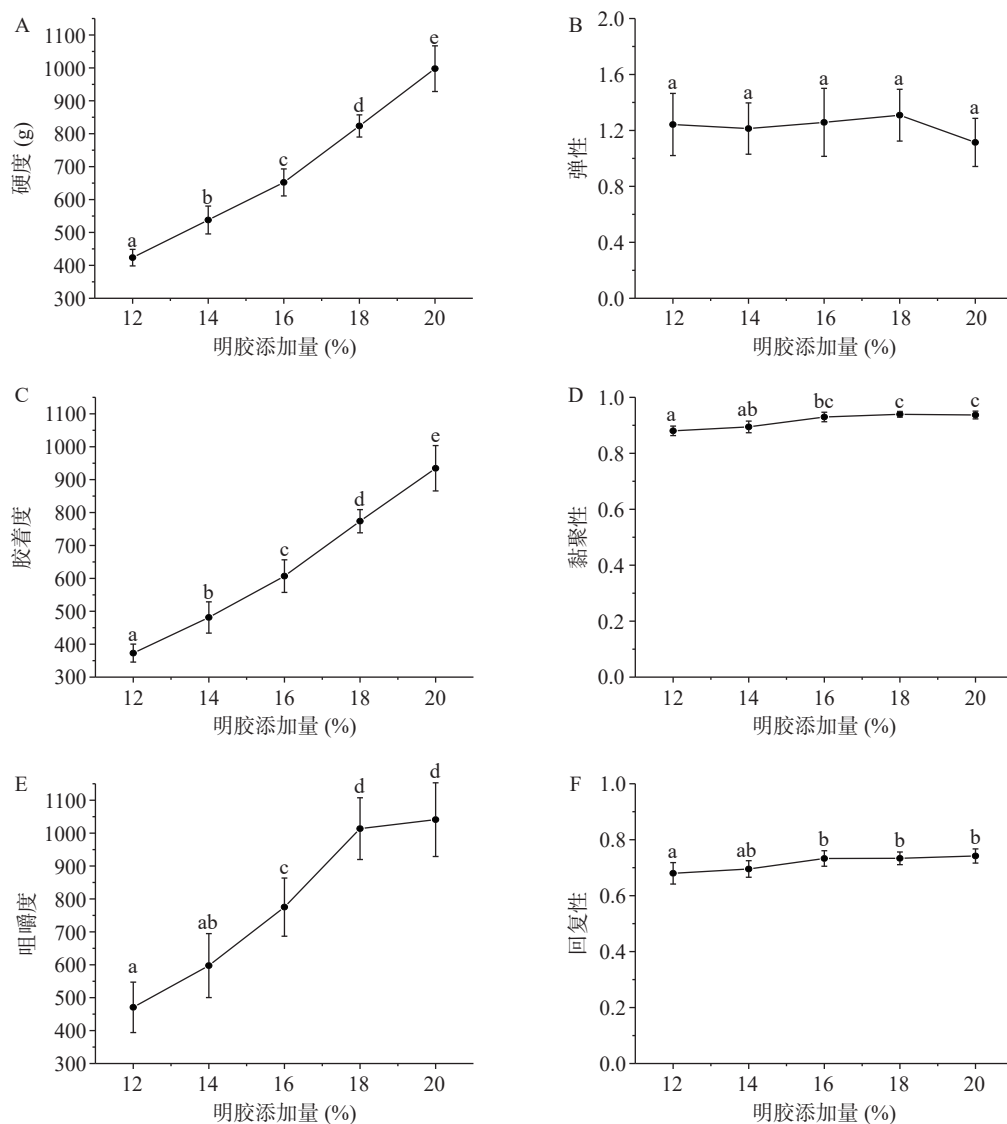


图 3 明胶添加量对凝胶糖果质构特性的影响

Fig.3 Effects of gelatin addition on texture properties of gummies

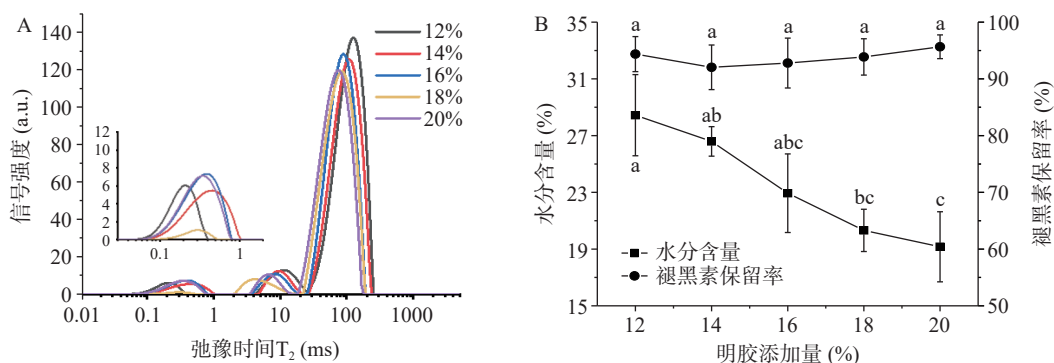
注: A: 硬度; B: 弹性; C: 胶着度; D: 黏聚性; E: 咀嚼度; F: 回复性; 不同小写字母表示数据差异显著, $P < 0.05$; 图 6 同。

92.0%~95.7%。经感官评价(图 4C), 当明胶添加量为 18% 时, 制备的凝胶糖果软硬适中, 弹性适宜, 并具有良好的咀嚼口感, 在添加量高于 18% 后, 凝胶糖果的弹性、黏牙性和咀嚼性评分均降低, 综合考虑选择 18% 的明胶添加量进行后续研究。

2.4 烘干时间对褪黑素-枸杞粉凝胶糖果特性的影响

核磁共振成像通过显示样品内部质子密度的加

权图像来反映氢质子的分布。通常情况下, 水组分的变化是影响质子密度加权图像亮度的主要因素, 样品中氢质子越多, 质子密度图越亮, 伪彩图越红^[30]。不同烘干时间凝胶糖果的质子密度图像如图 5B 所示, 对比 T_1 和 T_2 加权图像, 发现 T_1 信号密度更亮、更蓝, 说明所有样品均为结合水占主导地位。然而, 不同烘干时间凝胶糖果的质子密度图像没有显著差异,



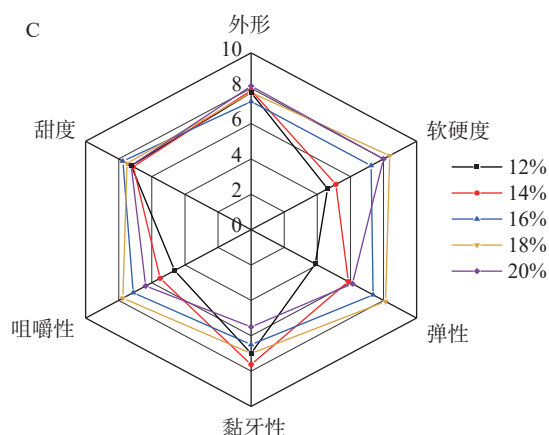


图 4 明胶添加量对凝胶糖果弛豫时间、水分含量、褪黑素保留率、感官评价的影响

Fig.4 Effects of gelatin addition on relaxation time, moisture content, retention efficiency of melatonin and sensory evaluation of gummies

注: A: 弛豫时间; B: 水分含量及褪黑素保留率; C: 感官评价; 不同小写字母表述数据差异显著, $P < 0.05$; 图 7 同。

表 3 明胶添加量及烘干时间对凝胶糖果弛豫时间的影响

Table 3 Effects of gelatin addition and drying time on relaxation time of gummies

明胶添加量(%)	弛豫时间(ms)			烘干时间(h)	弛豫时间(ms)		
	T_{21}	T_{22}	T_{23}		T_{21}	T_{22}	T_{23}
12	0.40 ± 0.14^a	10.19 ± 1.84^a	114.44 ± 9.06^a	0	0.88 ± 0.49^a	11.59 ± 2.54^{abc}	184.75 ± 7.02^a
14	0.47 ± 0.17^a	8.67 ± 2.00^a	95.35 ± 13.59^b	6	0.82 ± 0.51^a	16.88 ± 3.97^a	157.21 ± 8.17^b
16	0.40 ± 0.04^a	7.84 ± 3.18^{ab}	90.62 ± 8.31^{bc}	12	0.48 ± 0.12^a	14.16 ± 0.70^{ab}	139.96 ± 6.87^c
18	0.45 ± 0.21^a	5.80 ± 1.01^b	81.33 ± 4.98^{cd}	18	0.42 ± 0.21^a	10.47 ± 4.57^{bcd}	96.85 ± 3.07^d
20	0.46 ± 0.24^a	5.72 ± 0.86^b	74.60 ± 3.99^d	24	0.37 ± 0.11^a	6.55 ± 2.38^{cd}	69.96 ± 4.18^e

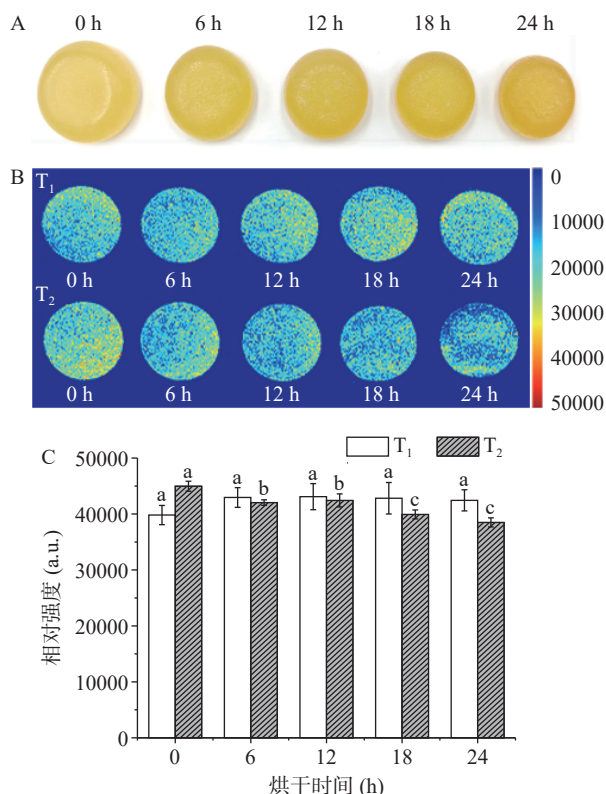


图 5 烘干时间对凝胶糖果外观形态(A)和质子密度(B、C)的影响

Fig.5 Effects of drying time on the appearance (A) and proton density (B, C) of gummies

注: 不同小写字母表示 T_1 、 T_2 差异显著($P < 0.05$)。

相应的定量分析也显示信号强度没有显著差异(图 5C, $P > 0.05$)。

图 6 显示了不同烘干时间对褪黑素纳米颗粒凝胶糖果质构特性的影响。结果表明, 随着烘干时间的增加, 凝胶糖果的硬度(图 6A)、胶着度(图 6C)、咀嚼度(图 6E)均显著增强($P < 0.05$), 对弹性(图 6B)、黏聚性(图 6D)的影响均不显著($P > 0.05$), 而回复性(图 6F)显著减弱($P < 0.05$)。低温烘干不会导致明胶和卡拉胶的降解, 从而保留其凝胶特性, 烘干时间越长, 水分含量越低, 分子间作用力增强, 主要表现为硬度增强, 回复性减弱, 颜色变深, 体积变小(图 5A)。

不同烘干时间的凝胶糖果横向弛豫时间 T_2 反演图如图 7A 所示。凝胶糖果 T_2 反演图有 3 个峰, 分别标记为 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 。其中, 如表 3 所示, T_{21} ($0.37 \sim 0.88$ ms)为强结合水, T_{22} ($6.55 \sim 16.88$ ms)为弱结合水, T_{23} ($69.96 \sim 184.75$ ms)为不易流动水, 没有检测到自由水(T_{24})。随着烘干时间的增加, T_{21} 和 T_{23} 向结合水方向显著迁移($P < 0.05$), 这说明结合水在混合体系中占主导地位, 烘干时间越长, 水分含量越低(图 7B, 从 48.26% 降至 15.71%), 有益于产品货架期的延长。同时, 烘干时间的变化对褪黑素的保留率(图 7B)无显著影响($P > 0.05$), 为 95.8%~97.7%。由感官评价结果表明(图 7C), 当烘干时间为 12 h 和 18 h 时, 制备的凝胶糖果硬度适宜, 均具有良好的咀嚼口感, 但当烘干时

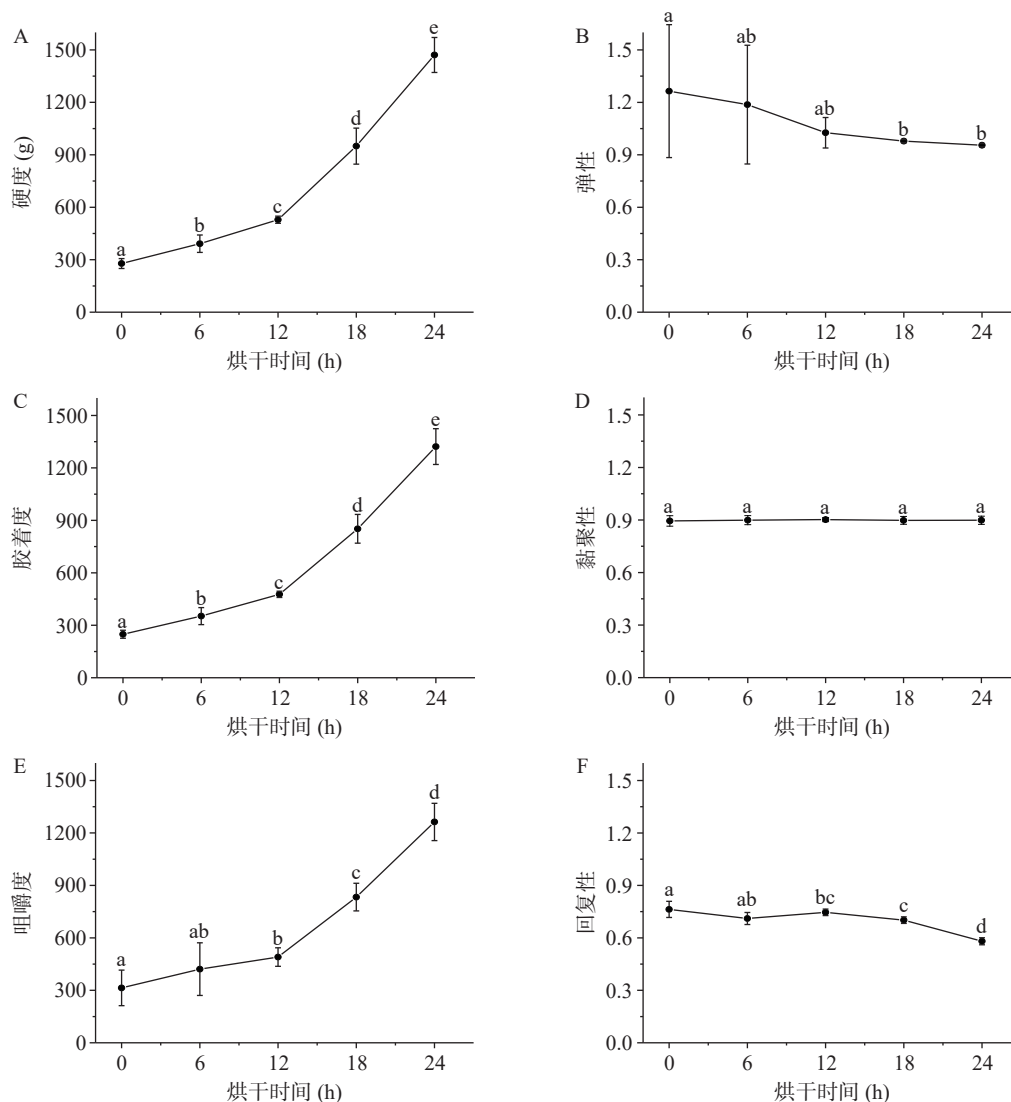


图 6 烘干时间对凝胶糖果质构特性的影响

Fig.6 Effects of drying time on texture properties of gummies

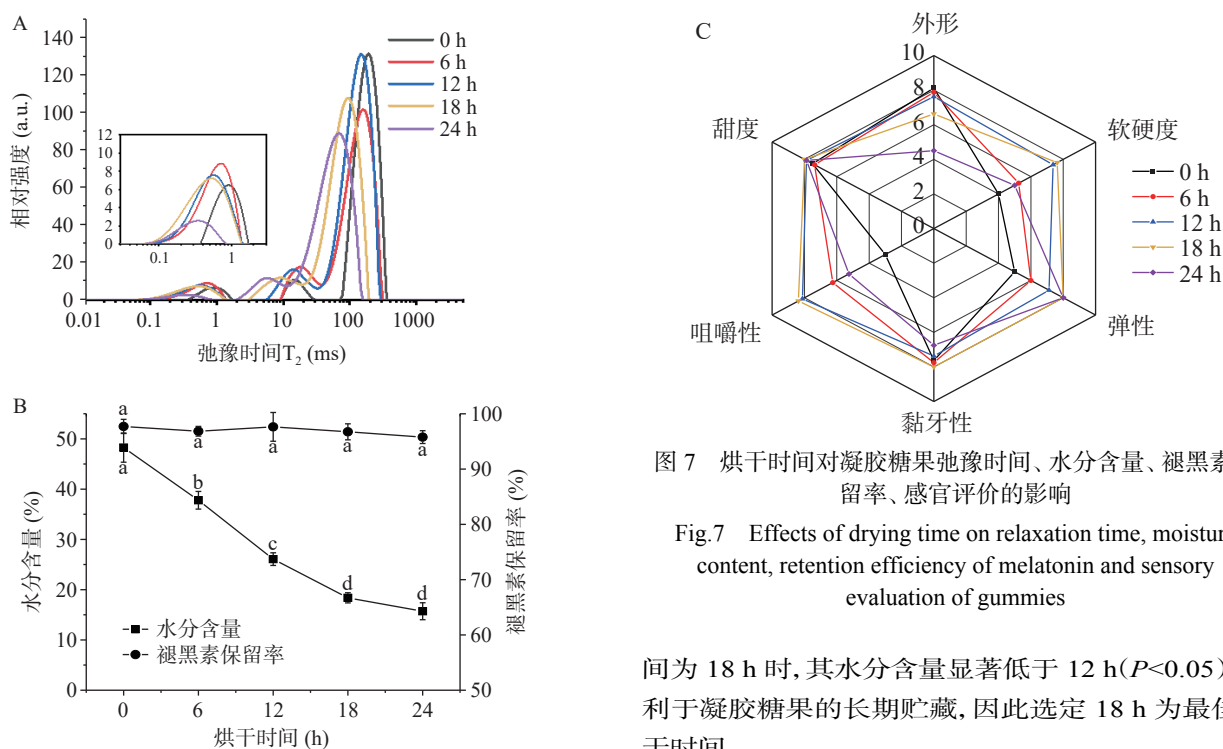


图 7 烘干时间对凝胶糖果弛豫时间、水分含量、褪黑素保留率、感官评价的影响

Fig.7 Effects of drying time on relaxation time, moisture content, retention efficiency of melatonin and sensory evaluation of gummies

间为 18 h 时, 其水分含量显著低于 12 h ($P < 0.05$), 有利于凝胶糖果的长期贮藏, 因此选定 18 h 为最佳烘干时间。

3 结论

通过本研究,可得出褪黑素凝胶糖果的最佳工艺配方:枸杞粉添加量 0.4%,明胶添加量 18%,卡拉胶添加量 5%,山梨糖醇添加量 17.5%,麦芽糖醇添加量 17.5%,烘干时间为 18 h,研制的褪黑素凝胶糖果色泽均匀有光泽,口感适宜,且褪黑素保留率高于 92%。凝胶添加量会显著影响凝胶糖果的硬度、胶着度和黏聚性。适宜的烘干时间不仅显著影响凝胶糖果的回复性,还能有效降低其水分含量。本研究为褪黑素纳米颗粒凝胶类食品的研制提供新思路,拓展了褪黑素等功能因子在食品领域的开发利用途径。

参考文献

- [1] FATEMEH G, SAJJAD M, NILOUFAR R, et al. Effect of melatonin supplementation on sleep quality: A systematic review and meta-analysis of randomized controlled trials[J]. *Journal of Neurology*, 2021, 269(1): 205–216.
- [2] LI T, JIANG S, HAN M Z, et al. Exogenous melatonin as a treatment for secondary sleep disorders: A systematic review and meta-analysis[J]. *Frontiers in Neuroendocrinology*, 2019, 52: 22–28.
- [3] 梁竹, 魏玮, 陶利. 褪黑素在治疗睡眠障碍中的研究进展[J]. *解放军药学学报*, 2014, 30(1): 82–85. [LIANG Z, WEI W, TAO L. Research progress of melatonin in the treatment of sleep disorders[J]. *Pharmaceutical Journal of Chinese People's Liberation Army*, 2014, 30(1): 82–85.]
- [4] MARTÍN G V M, DE LAS CASAS H N, LAHERA V, et al. Melatonin as an anti-aging therapy for age-related cardiovascular and neurodegenerative diseases[J]. *Frontiers in Aging Neuroscience*, 2022, 14: 888292.
- [5] MARZOUGUI H, HAMMOUDA O, BEN D I, et al. Melatonin ingestion before intradialytic exercise improves immune responses in hemodialysis patients[J]. *International Urology and Nephrology*, 2020, 53(3): 553–562.
- [6] FRANCO P I R, DO CARMO N J R, MILHOMEM A C, et al. Antitumor effect of melatonin on breast cancer in experimental models: A systematic review[J]. *BBA-Reviews on Cancer*, 2023, 1878(1): 188838.
- [7] 田明, 王玉伟, 李瑞锋, 等. 辅酶 Q₁₀ 等 5 种原料的保健食品纳入备案制目录管理的情况分析及启示[J]. *食品科学*, 2022, 43(15): 320–326. [TIAN M, WANG Y W, LI R F, et al. Analysis and enlightenment of health food with five raw materials such as coenzyme Q₁₀ included in the management of archival catalogue[J]. *Food Science*, 2022, 43(15): 320–326.]
- [8] 李菲菲, 张李伟, 付宗强, 等. 褪黑素类保健食品注册审评审批状况分析与建议[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(7): 283–288. [LI F F, ZHANG L W, FU Z Q, et al. Analysis and suggestions of evaluation and approval for health foods containing melatonin[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(7): 283–288.]
- [9] ZHAO S J, YE S Y, OU C F, et al. Optimization of preparation of melatonin liposomes by supercritical carbon dioxide method[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2014, 30(3): 251–258.
- [10] LI S N, ZHAO Y P. Preparation of melatonin-loaded zein nanoparticles using supercritical CO₂ antisolvent and *in vitro* release evaluation[J]. *International Journal of Food Engineering*, 2017, 13(11): 1–11.
- [11] GÓMEZ-GUILLÉN M C, GIMENEZ B, LOPEZ-CABALLERO M E, et al. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(8): 1813–1827.
- [12] MOORADIAN A D, SMITH M, TOKUDA M. The role of artificial and natural sweeteners in reducing the consumption of table sugar: A narrative review[J]. *Clinical Nutrition ESPEN*, 2017, 18: 1–8.
- [13] LEI Z L, CHEN X Q, CAO F L, et al. Phytochemicals and bioactivities of Goji (*Lycium barbarum* L. and *Lycium chinense* Mill.) leaves and their potential applications in the food industry: A review[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2021, 57(3): 1451–1461.
- [14] 王燕, 王春璇, 吴文娟, 等. 枸杞多糖抑制 NLRP3 炎症通路改善睡眠剥夺大鼠的行为能力研究[J]. *职业与健康*, 2022, 38(22): 3050–3053. [WANG Y, WANG C X, WU W J, et al. Study on *Lycium barbarum* polysaccharide inhibits NLRP3 inflammatory pathway to improve behavioral ability of sleep deprived rats[J]. *Occup and Health*, 2022, 38(22): 3050–3053.]
- [15] WANG C, ZHOU L X, MO M, et al. Research advances on antioxidation, neuroprotection, and molecular mechanisms of *Lycium barbarum* polysaccharides[J]. *Brain Science Advances*, 2021, 7(4): 207–219.
- [16] PERAZA-LABRADOR A, BUITRAGO D M, COY-BARRERA E, et al. Antiproliferative and pro-apoptotic effects of a phenolic-rich extract from *Lycium barbarum* fruits on human papillomavirus (HPV) 16-positive head cancer cell lines[J]. *Molecules*, 2022, 27(11): 3568.
- [17] WANG X J, PENG F, LIU F G, et al. Zein-pectin composite nanoparticles as an efficient hyperoside delivery system: Fabrication, characterization, and *in vitro* release property[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2020, 133: 109869.
- [18] 许粟, 姚绍炉, 刘宇泽, 等. 响应面优化淀粉型梨凝胶软糖配方工艺[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(17): 240–247. [XU S, YAO S L, LIU Y Z, et al. Optimization of preparation processing of starchy roxburgh rose gel soft sweet by response surface analysis[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(17): 240–247.]
- [19] YAN J N, WANG Y Q, JIANG X Y, et al. Effect of pH and mixing ratio on interpolymer complexation of scallop (*Patinopecten yessoensis*) male gonad hydrolysates and κ -carrageenan[J]. *Food Chemistry*, 2021, 336: 127687.
- [20] KUMAR S S, CHAUHAN A S, GIRIDHAR P. Nanoliposomal encapsulation mediated enhancement of betalain stability: Characterisation, storage stability and antioxidant activity of *Basella rubra* L. fruits for its applications in vegan gummy candies[J]. *Food Chemistry*, 2020, 333: 127442.
- [21] 杨兆甜, 李方巍, 等. 食品颜色评价及在食品工业中的应用[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(24): 417–423. [YANG Z T, LI F W, WANG Z H, et al. Food color evaluation and application in food industry[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(24): 417–423.]
- [22] 雷用东, 邓小蓉, 罗瑞峰, 等. 3 种颜色体系在食品应用中的研究进展[J]. *食品科学*, 2016, 37(1): 241–246. [LEI Y D, DENG X R, LUO R F, et al. Progress in the application of three types of color system in color measurement of foods[J]. *Food Science*, 2016, 37(1): 241–246.]

- [23] CHEN L, OPARA U L. Texture measurement approaches in fresh and processed foods-A review[J]. *Food Research International*, 2013, 51(2): 823-835.
- [24] CHENG Z H, ZHANG B J, QIAO D L, et al. Addition of κ -carrageenan increases the strength and chewiness of gelatin-based composite gel[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 128: 107565.
- [25] 王竹清, 张莉莉, 刘志, 等. 改善罗非鱼皮明胶凝胶特性和热稳定性的因素及条件探索[J]. *食品与发酵工业*, 2022, 48(24): 226-232. [WANG Z Q, ZHANG L L, LIU Z, et al. Factors and conditions for improving gel properties and thermal stability of tilapia skin gelatin[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2022, 48(24): 226-232.]
- [26] SHAO J H, DENG Y M, JIA N, et al. Low-field NMR determination of water distribution in meat batters with NaCl and polyphosphate addition[J]. *Food Chemistry*, 2016, 200: 308-314.
- [27] AL-HABSI N A, AL-HADHRAMI S, AL-KASBI H, et al. Molecular mobility of fish flesh measured by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxation: Effects of freeze-thaw cycles[J]. *Fisheries Science*, 2017, 83(5): 845-851.
- [28] 吴政, 逢晓阳, 芦晶, 等. 基于核磁共振技术分析奶酪在真空干燥中的水分迁移及货架期品质变化规律[J]. *中国乳品工业*, 2020, 48(9): 25-29. [WU Z, PANG X Y, LU J, et al. Using nuclear magnetic resonance to detect the cheese moisture transfer during vacuum drying and to assess the quality changes during the shelf life[J]. *China Dairy Industry*, 2020, 48(9): 25-29.]
- [29] 郭琦, 王欣, 刘宝林. κ -卡拉胶比例对明胶凝胶体系凝胶特性、水分分布及微观结构的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(9): 81-88. [GUO Q, WANG X, LIU B L. Effects of κ -carrageenan ratio on gel properties, water distribution, and microstructure of a gelatin-gel system[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(9): 81-88.]
- [30] OZEL B, OZTOP M H. A quick look to the use of time domain nuclear magnetic resonance relaxometry and magnetic resonance imaging for food quality applications[J]. *Current Opinion in Food Science*, 2021, 41: 122-129.