

不同粒度充气硬糖的品质特性分析

曾少雯¹, 李汴生^{1*}, 阮征¹, 李丹丹¹, 洪泳鸿², 吴洁²

(1. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640) (2. 广东汕泰食品有限公司, 广东潮州 521000)

摘要: 充气硬糖是含有高压二氧化碳气泡的硬质糖果, 溶解时可以产生令人愉悦的跳感。由于充气硬糖颗粒细小, 气压值不易直接测定, 同时其形状不规则和大小不一的特点给指标测定带来一定的复杂性, 目前还没有相关的标准来评价充气硬糖的品质特性。该文将充气硬糖分为 10 目 < 粒径 ≤ 4 目、20 目 < 粒径 ≤ 10 目、30 目 < 粒径 ≤ 20 目和粒径 ≤ 30 目四个粒度等级, 研究不同粒度充气硬糖品质特性的差异。实验通过测定充气硬糖的气泡尺寸分布与气体状态参数分析气泡特性与跳感品质的关系, 利用理想气体方程计算得到充气硬糖的平均气压在 0.73~0.91 MPa 之间, 平均气压大小随着颗粒减小而降低。采用 X 射线衍射测得充气硬糖属于非晶态物质, 差示扫描量热仪测得其玻璃化转变温度 (T_g) 随着颗粒的减小而降低, 这可能是气压与吸湿性的不同导致小颗粒的充气硬糖 T_g 比较低。充气硬糖的原始水分活度为 0.31 ± 0.01 , 因此在高于 30% RH 的环境中会发生吸湿。玻璃化转变温度和吸湿性的结果为充气硬糖保藏条件的设定提供了理论参考。

关键词: 充气硬糖; 品质特性; 粒度; 跳感

文章编号: 1673-9078(2024)04-196-205

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2024.4.0371

Analysis of Quality Properties of Popping Candy with Different Particle Sizes

ZENG Shaowen¹, LI Biansheng^{1*}, RUAN Zheng¹, LI Dandan¹, HONG Yonghong², WU Jie²

(1. School of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Guangdong Shantai Foodstuff Co. Ltd., Chaozhou 521000, China)

Abstract: Popping candy is a type of hard candy containing high-pressure CO₂ bubbles, which can produce a pleasant popping sensation when dissolved. Due to the small particle size of popping candy, it is not easy to directly measure its air pressure. In addition, its irregular shape and uneven sizes pose certain challenges in the measurement of indicators. There is currently no relevant standard to evaluate the quality properties of popping candy. In this study, popping candies were divided into four particle size grades: 10 mesh < particle size ≤ 4 mesh, 20 mesh < particle size ≤ 10 mesh, 30 mesh < particle size ≤ 20 mesh, and particle size ≤ 30 mesh, to examine the differences in quality properties of popping candy with different particle sizes. The relationship between bubble properties and the sense of popping was analyzed by measuring the bubble size distribution and gas state parameters of popping candy. The average pressure of popping candy calculated by the ideal gas equation was between 0.73~0.91 MPa and decreased with decreasing particle size. X-ray diffraction analysis showed that aerated hard candy belonged to the amorphous state. The glass transition temperature (T_g) measured using a differential scanning calorimeter decreased with the decrease in the particle size. The low T_g of smaller particles may be induced by

引文格式:

曾少雯, 李汴生, 阮征, 等. 不同粒度充气硬糖的品质特性分析[J]. 现代食品科技, 2024, 40(4): 196-205.

ZENG Shaowen, LI Biansheng, RUAN Zheng, et al. Analysis of quality properties of popping candy with different particle sizes [J]. Modern Food Science and Technology, 2024, 40(4): 196-205.

收稿日期: 2023-03-29

基金项目: 广东省重点领域研发项目 (2019B020219002)

作者简介: 曾少雯 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品工程, E-mail: sharonzsw@163.com。

通讯作者: 李汴生 (1962-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品加工与保藏, E-mail: febshli@scut.edu.cn

the difference in their average pressure and hygroscopicity. The original water activity of popping candy was 0.31 ± 0.01 so hygroscopicity occurred when the environment humidity was higher than 30% RH. The results of glass transition temperature and hygroscopicity provide a theoretical framework for establishing optimal storage conditions of popping candy.

Key words: popping candies; quality properties; particle size; popping sensation

充气硬糖又称为“跳跳糖”和“爆炸糖 (Popping Candies)”，当充气硬糖在口腔内溶解时，糖粒中的气泡释放出高于大气压的 CO_2 气体，对舌头产生一定的冲击力，产生令人愉悦的刺激感，本文称之为“跳感”。充气硬糖独特的跳感与其制作工艺密切相关，传统的充气硬糖主要由蔗糖、乳糖和淀粉糖浆等复配制成，经过高温熬煮后形成具有一定粘稠度的糖膏，然后通入 CO_2 气体使反应器到达一定的高压 (30~50 个大气压)，同时不断搅拌使气体均匀分散在糖膏中。充气完成后迅速将糖浆冷却，使高压气泡封装在凝固的糖膏中。糖坯成型后质地坚硬且脆，打开反应器的阀门后，由于瞬时减压糖坯自动碎裂成大小不一的颗粒^[1]，得到含有高压 CO_2 气体的充气硬糖。充气硬糖的生产对设备的承压及耐热性能要求比较高，因此设备条件的限制导致充气硬糖的相关研究报道比较少。目前只有一些书籍介绍充气硬糖的加工方法和原理，以及相关的产品和生产设备的专利，尚未见有关充气硬糖品质特性分析的研究报道。

基于充气硬糖的原料组成与水分含量的特点 (1%~3%) 一般将其归类为硬糖^[2]，但单纯参考硬糖的评价标准并不能全面地反映充气硬糖的品质特性。充气硬糖作为一种典型的趣味性糖果，跳感是其区别于其他硬糖的重要品质特性，但目前还没有相关标准来评价充气硬糖的跳感品质。在实际生产中，跳感品质的评价主要依赖品控人员的经验进行感官评定，主观性较强，并且难以形成统一的标准，因此需要找到客观的方法来评价跳感的优劣。充气硬糖的跳感主要与其内部的气压相关，但目前针对这种颗粒型的物料，尚未找到适宜的方法测定气压，这是跳感评价中最主要的难题。同时，由于充气硬糖的颗粒大小不一，在评价跳感品质时需要考虑粒度带来的差异，这给跳感品质的评价增加了一定的复杂性。因此探究不同粒度充气硬糖的品质特性的差异，对充气硬糖跳感品质评价标准的建立具有重要意义。

本文研究了不同粒度充气硬糖的品质特性，主要包括其跳感特性、热性质和吸湿性。实验采用光

学显微镜分析充气硬糖气泡的直径分布，同时测定了充气硬糖的气体状态参数，分析气泡特性与跳感品质的关系，为充气硬糖跳感品质评价标准的建立提供理论基础。除跳感品质之外，热性质和吸湿性是糖果品质研究中比较关注性质，因此本文测定了不同粒度充气硬糖的玻璃化转变温度和吸湿性，分析温度和湿度对充气硬糖品质稳定性的影响，为充气硬糖保藏条件的设定提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验材料：充气硬糖，水分含量 $2.5\% \pm 0.1\%$ ，主要成分为蔗糖、乳糖和麦芽糖浆，由广东汕泰食品有限公司提供；标准筛 (4、10、20 和 30 目)，芋荃化玻仪器有限公司。

主要仪器：CX31 型光学显微镜，日本 Olympus 公司；PYRIS Diamond 差示扫描量热仪，美国珀金埃尔默公司；Xpert Powder 多位自动进样 X 射线衍射仪，PANalytical 公司；HSX-50 恒温恒湿箱，上海申贤恒温设备厂；AKF-1 水分测定仪，上海禾工科学仪器有限公司；Aqua Lab 水分活度仪，美国 Decagon 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 充气硬糖的分级及粒度分布

采用筛分法对大小不均的充气硬糖进行粒度分析。将刚生产的充气硬糖过 4 目筛，把不能通过 4 目筛的糖块进行碾碎，得到小于 4 目的充气硬糖半成品颗粒。然后再将半成品颗粒进行分级，依次过 10 目、20 目和 30 目筛，收集各个筛子上的颗粒及 30 目筛下的粉末，得到 4 个粒度等级的充气硬糖，分别记为“10 目 < 粒径 ≤ 4 目”、“20 目 < 粒径 ≤ 10 目”、“30 目 < 粒径 ≤ 20 目”和“粒径 ≤ 30 目”。其中“10 目 < 粒径 ≤ 4 目”表示能通过 4 目筛且不能通过 10 目筛的颗粒，如此类推。最后分别称量各粒度等级充气硬糖粒的质量，计算其在半成品中的质量占比，得到充气硬糖的粒度分布。

1.2.2 气泡结构观察及直径分布计算

挑选表面平整的充气硬糖，在光学显微镜下放大 40 倍（目镜 10×，物镜 4×）观察气泡的结构，取 3 个不同视野拍照，用 Image J 软件测量所有气泡的直径，图片边界上的气泡计上不计下，计左不计右，然后用 Origin 分析气泡直径的频数分布。将 0~300 μm 的直径范围划分成 6 个等距区间，以区间的中心为横坐标，各个直径区间的相对频率作为纵坐标，即计算每个直径区间的气泡个数占气泡总数的比例，计算结果取平均值。

1.2.3 充气硬糖中高压气泡体积 (V_b) 的测定

充气硬糖中高压气泡的体积采用两种测定方法。

方法一：图像法^[3]。用 Image J 软件测量出显微照片中充气硬糖内部气泡的直径，根据球体体积公式计算出高压气泡的体积，并称量充气硬糖的质量，得到单位质量充气硬糖中高压气泡的体积 (V_b , cm³/g)。

方法二：体积差法。将一定质量的充气硬糖浸没到植物油中，由于充气硬糖不溶于植物油，因此通过测定植物油加入充气硬糖前后的体积变化（排液法）可以得到充气硬糖的体积 (V_1)。将上述加入充气硬糖的植物油加热至 90 °C 保温 15 min，使充气硬糖充分熔化，排出糖粒中的 CO₂ 气体，冷却到 20 °C 测定不含 CO₂ 气体的充气硬糖体积 (V_2)。充气硬糖中高压 CO₂ 气泡的体积 (V_b) 即为体积差 (ΔV)：

$$V_b = \Delta V = V_1 - V_2 \quad (1)$$

式中：

V_b ——充气硬糖中高压 CO₂ 气泡的体积，cm³/g；

V_1 ——含有高压 CO₂ 气泡的充气硬糖体积，cm³/g；

V_2 ——去除高压 CO₂ 气泡后的充气硬糖体积，cm³/g。

1.2.4 充气硬糖中气体在常压下体积 (V_0) 的测定

利用充气硬糖遇水溶解释放气体的特性，参考启普发生器^[4]制取气体的原理，设计图 1 装置测定单位质量充气硬糖在常压下溶解产生 CO₂ 气体的体积，即充气硬糖中气体在常压下的体积 (V_0)。称取 5 g 充气硬糖于气体发生器中，加入 1 mol/L 盐酸溶液后以磁力搅拌充分溶解。盐酸溶液具有较高的 H⁺ 浓度，可以降低 CO₂ 气体在溶液中的溶解度，以提高测定结果的准确性。充气硬糖溶解产生的 CO₂ 气体采用排液法测定体积，将释放的气体接入 U 型连通器的一侧，反应结束后调节连通器两侧液面相等，

使连通器内气压与大气压 (P_0) 相等，液面下降的高度等于充气硬糖中气体在常压下的体积，每组样品测定三次。

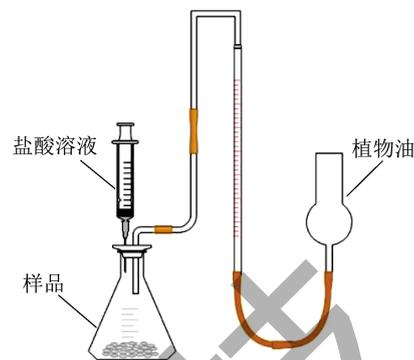


图 1 充气硬糖中气体在常压下体积的测定装置
Fig.1 Device for volume determination of CO₂ gas of popping candy at normal pressure

1.2.5 充气硬糖中高压气泡平均气压 (P_b) 的计算

充气硬糖内部的高压气泡非常小，直接测定气泡的压强大小比较困难。根据理想气体方程可知，当温度不变时，一定量气体的压强和它的体积的乘积为恒量，因此充气硬糖中高压气泡的平均气压 (P_b) 和体积 (V_b) 的乘积，等于糖粒中气体在常压下的体积 (V_0) 与大气压强 (P_0) 的乘积，即 $P_b V_b = P_0 V_0$ ，由此可计算得到充气硬糖中高压气泡的平均气压 (P_b)。

$$P_b = \frac{P_0 V_0}{V_b} \quad (2)$$

式中：

P_b ——充气硬糖中高压气泡的平均气压，MPa；

P_0 ——大气压强，0.10 MPa；

V_0 ——充气硬糖中气体在常压下的体积，cm³/g；

V_b ——充气硬糖中高压气泡的体积，cm³/g。

1.2.6 充气硬糖跳感的感官评定

邀请 5 名专业人员组成感官评定小组，对充气硬糖的跳感进行评价。各评价员独立打分，每品尝一个样品用清水漱口，间隔 5 min 后再品尝下一个样品。目前关于充气硬糖跳感的感官评价还没有形成系统的方法，参考碳酸饮料对气泡的评价方法^[5]，本文把充气硬糖的跳感具象化为口腔对气泡破裂的感受，将跳感细分为跳感强度和跳感密度两个维度进行评价。跳感评价采用 10 分制，跳感强度与跳感密度各占 5 分，评分标准见表 1。

表 1 充气硬糖跳感的评分标准

Table 1 Evaluation standard of the sense of leaping of popping candy

项目	定义	分值
		0↔5
跳感强度	气泡破裂时对口腔的平均冲击力大小	感受不到气泡破裂↔舌头有剧烈麻感
跳感密度	口腔感受到气泡破裂的密集程度	跳感零星间断↔跳感非常密集

1.2.7 充气硬糖玻璃化转变温度的测定

用差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, DSC) 测定充气硬糖样品的玻璃化转变温度 (T_g)。称取 5~10 mg 的充气硬糖样品于铝坩埚中密封, 测试气体为干燥的氮气, 在坩埚盖上扎孔, 防止坩埚内气压过大。每个样品通过第一个加热循环进行加热, 快速冷却回到起始温度, 以消除样品的热历史。从第二次加热扫描获得样品的玻璃化转变温度, 具体测定程序为: 第一次加热, 从 20 °C 加热至 100 °C, 升温速率 20 °C/min, 接着从 100 °C 降温至 0 °C, 降温速率 20 °C/min; 第二次加热, 从 0 °C 加热至 90 °C, 升温速率 4 °C/min, 每个温度拐点维持 1 min^[6]。

1.2.8 充气硬糖结晶性的测定

将充气硬糖粉碎成粉末, 采用 X-射线衍射仪对其进行扫描。测试条件: Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 2θ 扫描范围 5~80°, 步长为 0.02°, 扫描速率 15 s/步, 测试温度为室温^[7]。

1.2.9 充气硬糖水分含量和水分活度的测定

水分含量的测定参照 GB 5009.3-2016《食品中水分的测定》中的卡尔费休法; 水分活度的测定参考 GB 5009.238-2016《食品水分活度的测定》中的

水分活度仪扩散法。

1.2.10 充气硬糖吸湿率的测定

称取 4 g 充气硬糖于称量杯中, 于恒温恒湿箱敞口放置 24 h 后称重, 充气硬糖质量增加的百分比为吸湿率^[8]。恒温恒湿箱的温度为常温, 相对湿度分别设为 30%、40%、50%、60%、70% 和 80%。

1.2.11 数据处理与分析

实验数据采用 Origin 2022 软件进行处理和绘图, 显著性采用 SPSS 软件分析, 取 95% 的置信区间 ($P < 0.05$)。

2 结果与讨论

2.1 充气硬糖跳感的产生机理

充气硬糖的跳感来源于其内部的高压气泡, 将充气硬糖放入口腔内, 口腔分泌的唾液会使表层的气泡壁溶解, 释放出高于大气压的 CO₂ 气体, 对舌头和上颚产生一定的冲击力。相应地, 舌头和上颚会对充气硬糖产生反作用力, 使得充气硬糖在口腔中“跳动”, 产生令人愉悦的刺激感^[2]。由此可见, 跳感实质上是口腔对气泡破裂的感受, 因此充气硬糖的跳感品质与其内部气泡的特性密切相关。

充气硬糖的制造原理是将高压二氧化碳充入高温熔融的糖浆中形成气泡, 待糖浆冷却后高压气泡被固化到糖块中, 在内外压差与敲击的作用下糖块发生碎裂, 得到形状不规则的颗粒。考虑到充气硬糖本身具有颗粒大小不均的特点, 不同粒度充气硬糖在口感等品质特性方面有一定的差异, 因此本文先对充气硬糖进行粒度分级, 再分别探讨不同粒度充气硬糖的品质特性。

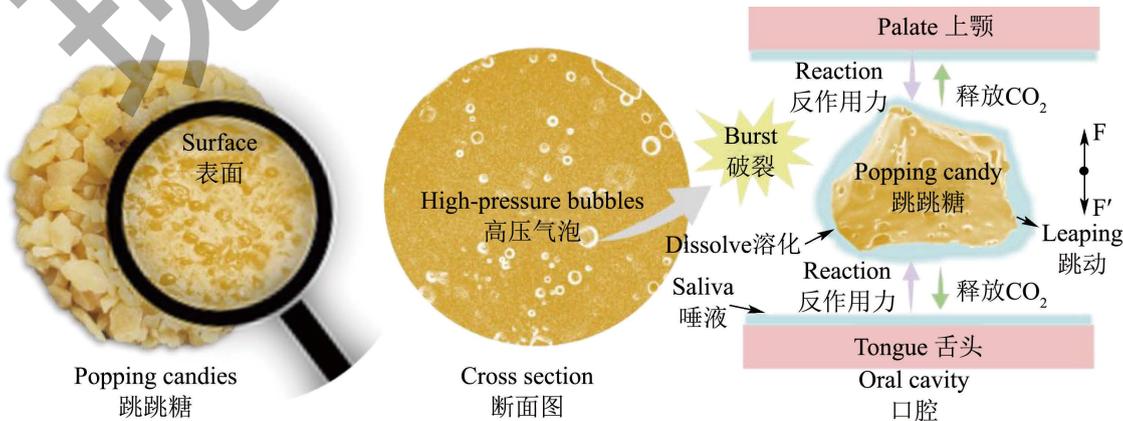


图 2 充气硬糖产生跳感的原理

Fig.2 Principle of sense of leaping of popping candy

2.2 充气硬糖的粒度分级

充气硬糖在高压下冷却成型，卸压后充气的糖坯会自动碎裂成细小的颗粒，其中还混有少量直径大于4目的糖块。考虑到充气硬糖的食用口感和物料均匀性，通常会选择4~30目的颗粒作为常用颗粒。在生产中一般先将大于4目的颗粒碾碎，得到小于4目的半成品颗粒，然后按照实际用途的需要把这些大小不均的半成品颗粒再作分级。实验以筛网目数为计量单位，把小于4目的充气硬糖半成品筛分成4个粒度等级，分别为10目<粒径≤4目、20目<粒径≤10目、30目<粒径≤20目和粒径≤30目（如图3所示），目数与颗粒直径的对应关系及4个等级的颗粒在半成品中的质量百分比，见表2。

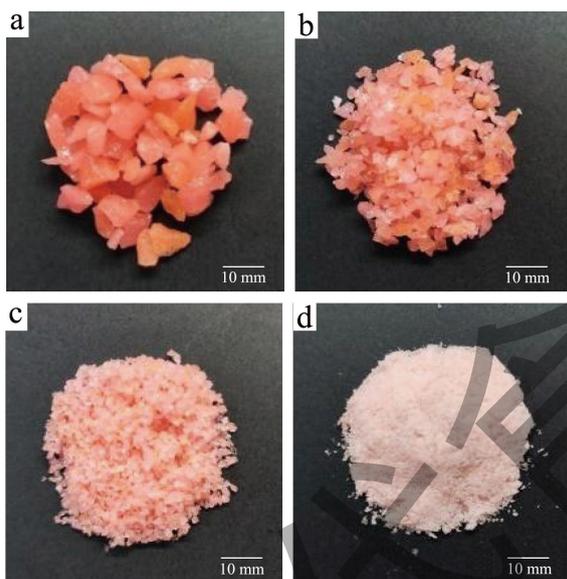


图3 不同粒度充气硬糖的外观

Fig.3 Appearance of popping candy with different particle sizes

注：(a)10目<粒径≤4目；(b)20目<粒径≤10目；(c)30目<粒径≤20目；(d)粒径≤30目。

从图3可以看到，充气硬糖的形状不规则，边缘尖锐，表面具有一定的光泽，由于内部有许多气泡，充气硬糖的透明度比一般硬糖低。随着颗粒的减小，充气硬糖透明度逐渐降低，粒径≤30目的充气硬糖肉眼观察呈不透明的粉末状态，这是因为小颗粒的破碎程度高，形成很多个折射面，漫反射效应增强，导致透光性降低。

表2的结果显示，在实验设置的4组样品中，充气硬糖的颗粒越大，其质量占比越大（ $P<0.05$ ），各粒度等级的颗粒质量占比为：10目<粒径≤4目占比50.92%，20目<粒径≤10目占比34.21%，30目<

粒径≤20目占比10.44%和粒径≤30目占比4.62%，10目<粒径≤4目和20目<粒径≤10目两个粒度等级的质量占比合计达到85.13%，说明4目~20目的颗粒是充气硬糖半成品中的主体部分。

表2 充气硬糖的粒度分级及质量分布

Table 2 Granularity grading and mass distribution of popping candy

筛网目数范围	直径大小 $d/\mu\text{m}$	在半成品中的质量占比/%
10目<粒径≤4目	$1.70\leq d<4.75$	50.92 ± 0.41^a
20目<粒径≤10目	$0.83\leq d<1.70$	34.21 ± 0.33^b
30目<粒径≤20目	$0.55\leq d<0.83$	10.44 ± 0.50^c
粒径≤30目	≤ 0.55	4.62 ± 0.32^d

注：表中数据上标字母不相同表示差异显著（ $P<0.05$ ）。

2.3 充气硬糖中气泡尺寸分布

气泡的尺寸分布决定着充气硬糖的性状，是充气硬糖跳感品质特性的微观反映。不同粒度充气硬糖在显微镜下的形貌如图4。

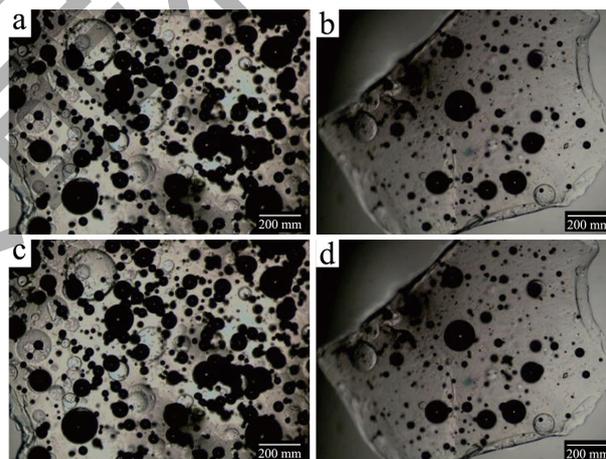


图4 不同粒度充气硬糖在光学显微镜下的形貌

Fig.4 Morphology of popping candy with different sizes under optical microscope

注：图中黑色的圆点是跳跳糖内部完整的气泡，边缘黑色中间透明的圆圈是表面受到破坏的气泡。显微镜倍数：目镜10×，物镜4×，比例尺=200μm。(a)10目<粒径≤4目；(b)20目<粒径≤10目；(c)30目<粒径≤20目；(d)粒径≤30目。

从图4可以看到，充气硬糖颗粒有许多黑色圆点，这是充气硬糖内部的完整气泡，因为气泡的存在影响了糖的折光性，形成不透光的暗区；而边缘黑色中间透明圆圈，是颗粒表面的气泡受到破坏形成的凹坑。充气硬糖中的气泡大小不一，分布不均匀，而且不同大小的充气硬糖，气泡的尺寸分布有一定的差异。颗粒越小的充气硬糖，其内部气

泡的最大直径越小,如粒径 ≤ 30 目的充气硬糖,几乎看不到完整的气泡。为了更具体地反映充气硬糖气泡尺寸分布的规律,本文用 Image J 软件测出充气硬糖中所有完整气泡的直径,得到不同粒度充气硬糖的气泡尺寸分布,如图 5。

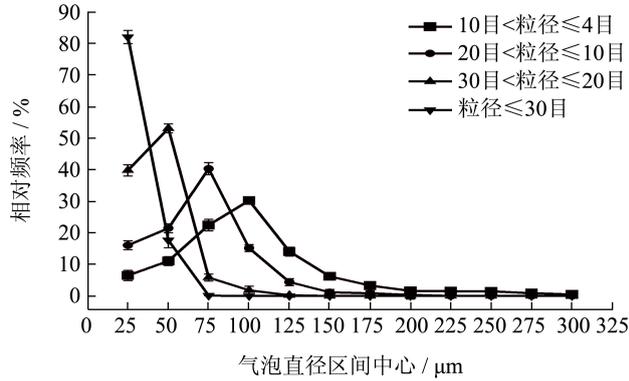


图 5 充气硬糖气泡的直径分布

Fig.5 Distribution of diameter of popping candy

从图 5 可以看到,充气硬糖气泡的直径范围主要在 10~300 μm 之间,整体呈正态分布,随着颗粒的减小,正态分布的中线左移,这说明颗粒越小的充气硬糖,其含有的大气泡比例更少,因此气泡的平均直径比较小。气泡直径越大,破裂时对口腔的刺激越强,当气泡密集地破裂时可以使这种刺激感叠加,从而产生愉悦的感觉。有研究报道指出^[2],直径小于 10 μm 的气泡跳感强度非常小,溶解时基本不发出“气爆声”,当气泡直径大于 150 μm 时的跳感比较明显。根据图 5 可知,除 10 目<粒径 ≤ 4 目的颗粒之外,20 目<粒径 ≤ 10 目、30 目<粒径 ≤ 20 目和粒径 ≤ 30 目的充气硬糖几乎不含有 150 μm 以上的大气泡。在食用充气硬糖时发现,10 目<粒径 ≤ 4 目的充气硬糖的跳感强度波动较大,偶尔发出非常强烈的“气爆声”,而 20 目<粒径 ≤ 10 目、30 目<粒径 ≤ 20 目和粒径 ≤ 30 目颗粒的跳感强度比较均匀,由此推断这种强烈的跳感是直径大于 150 μm

的气泡产生的,这一结果与文献^[2]的报道一致。

2.4 充气硬糖中气泡的气体状态参数

从跳感产生的原理可知,气压大小是反映跳感最直观、最直接的物理指标。为了求出等式 $P_b V_b = P_0 V_0$ 中充气硬糖的平均气压 (P_b),本研究测定了充气硬糖中气体在常压下 (P_0) 的体积 (V_0),并采用图像法和体积差法测定高压的气泡体积 (V_b),代入等式中计算充气硬糖的平均气压 (P_b)。等式 $P_b V_b = P_0 V_0$ 中各物理量的测定结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,充气硬糖中气体在常压下的体积 (V_0) 随着颗粒减小而减小 ($P < 0.05$),说明在相同质量的充气硬糖中,颗粒越小,其含有的气体总量越少。这是因为小颗粒的比表面积较大,气泡被破坏的程度较大,因此颗粒中剩余的气体总量越少。气泡的破坏主要是来源于成型过程中糖坯的碎裂,还有一部分是运输过程中颗粒间的相互碰撞引起的。糖坯的碎裂更容易发生在气泡处,其原理可以用材料的应力集中理论^[9]来解释:糖坯内部的高压气泡改变了应力的分布,形成应力集中源,在应力的作用下发生应力集中,而材料的破坏往往从应力集中的地方开始^[10]。

充气硬糖中高压气泡的体积 (V_b) 随着颗粒减小而减小 ($P < 0.05$),这也是由于气泡破坏程度不同引起的。在相同粒度等级中,体积差法测得 V_b 的结果整体小于图像法,这可能是由于二氧化碳具有一定的溶解性,同时糖粒熔化后粘度很大,因此很难将糖粒内部的二氧化碳气体完全排尽,导致体积差法测得排气后的糖粒体积 (V_2) 偏大。而图像法的误差主要来自于气泡的重叠,测量气泡直径时采用手动测定,以减小重叠气泡体积的计算误差。综合两种测定方法的误差来源可以判断图像法测得的结果相较于体积差法更接近真实值,下文主要基于图像法的结果分析充气硬糖的平均气压 (P_b)。

表 3 充气硬糖中气泡的气体状态参数

Table 3 Gas state parameters of bubbles in popping candy

粒度等级	气体在常压下体积 V_0 / (cm^3/g)	高压气泡的体积 V_b / (cm^3/g)		高压气泡的平均气压 P_b / (MPa)	
		图像法	体积差法	图像法	体积差法
10 目 < 粒径 ≤ 4 目	3.12 \pm 0.05 ^a	0.35 \pm 0.03 ^a	0.31 \pm 0.02 ^a	0.91 \pm 0.03 ^a	1.01 \pm 0.02 ^a
20 目 < 粒径 ≤ 10 目	2.54 \pm 0.03 ^b	0.30 \pm 0.02 ^b	0.28 \pm 0.02 ^a	0.85 \pm 0.03 ^b	0.91 \pm 0.02 ^b
30 目 < 粒径 ≤ 20 目	2.10 \pm 0.03 ^c	0.26 \pm 0.02 ^b	0.24 \pm 0.01 ^b	0.82 \pm 0.02 ^b	0.89 \pm 0.02 ^b
粒径 ≤ 30 目	1.41 \pm 0.02 ^d	0.20 \pm 0.01 ^c	0.17 \pm 0.01 ^c	0.73 \pm 0.01 ^c	0.82 \pm 0.01 ^c

注:表中同一列数据的上标字母不相同表示差异显著 ($P < 0.05$)。

充气硬糖中气体在常压下的体积 (V_0) 是高压气泡的体积 (V_b) 的 7~9 倍, 说明高压气泡的压强非常高。从表 3 中图像法对 P_b 的测定结果可以看到, 10 目 < 粒径 ≤ 4 目、20 目 < 粒径 ≤ 10 目、30 目 < 粒径 ≤ 20 目和粒径 ≤ 30 目的平均气压 (P_b) 分别为 0.91、0.85、0.82 和 0.73 MPa。一般碳酸饮料和啤酒的气压大约在 0.1~0.6 MPa 之间^[11,12], 充气硬糖的平均气压高于碳酸饮料, 这是因为两者物态不同, 对气体的承压能力有一定的差异, 在食用充气硬糖时可以感觉到其气泡破裂时带来的刺激感明显高于碳酸饮料和啤酒。但无论碳酸饮料、啤酒还是充气硬糖, 食品本身的压强与食品实际上在口腔中产生压强都会有一定程度的不同^[13]。

2.5 充气硬糖跳感品质的感官评定

对于充气硬糖来说, 所谓好的跳感品质, 就是糖粒一入口就能迅速产生强度适中且持续的刺激感。跳感实质上是口腔对气泡破裂的感受, 而气泡的破裂涉及到冲击力的大小与力的频次, 因此本文将跳感细分为跳感强度和跳感密度两个维度进行评价。

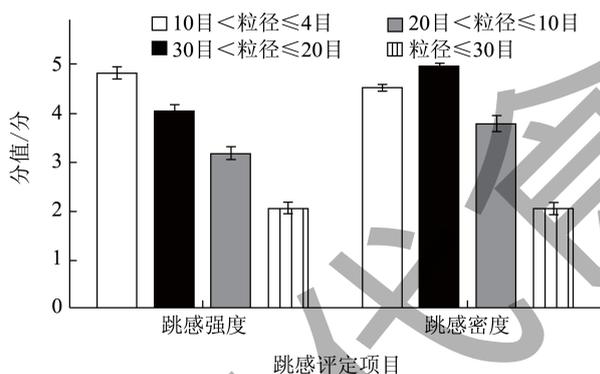


图 6 不同粒度充气硬糖的跳感评分

Fig.6 Evaluation of the sense of leaping of popping candy with different particle sizes

从图 6 可以看到, 跳感强度随着充气硬糖颗粒的减小而降低, 与充气硬糖气压大小的规律相一致。在实际生产中将大于 4 目的充气硬糖碾碎, 一方面是因为其跳感太强烈, 容易产生刺痛感, 另一方面是由于太大的颗粒比较不稳定, 在运输或放置过程中容易自动裂开。在跳感密度的感官评定中发现 20 目 < 粒径 ≤ 10 目的分值高于 10 目 < 粒径 ≤ 4 目, 这是因为颗粒的溶解速率不同。20 目 < 粒径 ≤ 10 目的充气硬糖比表面积大于 10 目 < 粒径 ≤ 4 目, 在口腔中溶解时能同时爆开更多的气泡, 因而产生更高的跳感密度。但当充气硬糖颗粒太小时

容易发生结团, 导致颗粒的有效表面积变小, 因此 30 目 < 粒径 ≤ 20 目和粒径 ≤ 30 目组的跳感密度不高。综合来看, 10 目 < 粒径 ≤ 4 目和 20 目 < 粒径 ≤ 10 目的充气硬糖跳感强度适中, 跳感密度高, 因此这两种粒度范围的颗粒适合作为普通袋装充气硬糖食用。

2.6 充气硬糖的品质稳定性

由于充气硬糖内部含有高于常压的气体, 是一个热力学不稳定的体系。在放置过程中, 充气硬糖内部的气体会透过糖壁缓慢扩散到环境中, 甚至气泡壁发生破裂, 导致气体直接逃逸。气泡壁的破裂一方面是来源于碰撞或挤压, 另一方面是受环境温度和水汽的影响, 气泡壁强度降低导致内部气体泄露。本文通过测定充气硬糖的玻璃化转变温度、结晶性和吸湿增重率分析充气硬糖的热性质和吸湿性, 探讨温度和湿度对充气硬糖品质稳定性的影响。

2.6.1 玻璃化转变温度

玻璃化转变温度描述的是食品从玻璃态向橡胶态的转变, 当温度高于 T_g 时, 食品从玻璃态转变为橡胶态, 分子出现粘性流动, 宏观上引发食品结构劣变和受扩散限制反应的发生^[14]。充气硬糖气泡结构的保持依赖于泡壁的坚固性, 泡壁的变形或塌陷会加速内部气体的释放。由于 10 目 < 粒径 ≤ 4 目的颗粒超出 DSC 取样质量的限制 (5~10 mg), 故只取 20 目 < 粒径 ≤ 10 目、30 目 < 粒径 ≤ 20 目和粒径 ≤ 30 目的充气硬糖进行测试, 结果如图 7 所示。

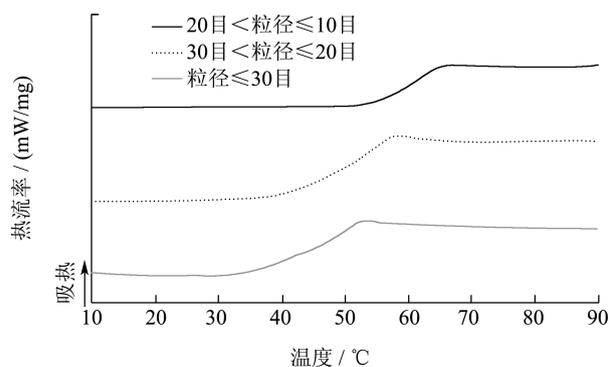


图 7 不同粒度充气硬糖的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curve of popping candy with different particle sizes

从图 7 可以看到, 充气硬糖的 DSC 曲线在 30~70 °C 之间出现阶梯式突变, 说明样品在这一温度区间发生了玻璃化转变, 并且在转变后期出现了一个较小的吸热峰, 这是滞后焓恢复引起的^[15]。玻

璃化转变温度应该对应 DSC 曲线上的起始点、中点或是终点目前尚无定论, 一般应至少使用两个温度参数表示^[16]。从图 7 可知, 不同粒度样品的 T_g 存在一定的差异: 20 目 < 粒径 ≤ 10 目的起点温度、中点温度和终点温度分别为 56.1、61.1 和 64.9 °C, 30 目 < 粒径 ≤ 20 目的起点温度、中点温度和终点温度分别为 44.6、50.3 和 59.8 °C, 粒径 ≤ 30 目的起点温度、中点温度和终点温度分别为 37.2、45.7 和 54.5 °C。由此可知, 颗粒小的充气硬糖 T_g 比较低, 其玻璃化转变的起点温度明显发生前移, 使玻璃化转变的温度区间变宽。不同颗粒大小充气硬糖 T_g 的差异一方面可能是气压不同引起的, 孙明星等^[17]的研究发现, 充气硬糖的 T_g 比一般糖果高, 这可能是因为高压气泡使分子间距离减小, 分子间作用力增强^[18], 因此气压越大的颗粒 T_g 越高; 另一方面可能是样品吸湿性不同引起的, 对于硬糖这类含水量极低的食物, 水分含量的微小变化会引起 T_g 极大的变化^[19]。颗粒小的充气硬糖吸湿性比较强, 容易结合空气中水分子, 使样品表面的水分含量增大。玻璃化转变温度是决定充气硬糖质构稳定性的内因, 在贮藏或再加工过程中需要避免环境温度长时间处于 T_g 以上, 否则充气硬糖会出现不可逆的变形。

2.6.2 XRD分析

糖浆经过加水熬煮后, 糖类原本的晶格结构已经完全崩溃, 此时将糖浆快速冷却可以维持其无定形状态。一般来说, 高速搅拌会诱导晶核的形成, 使过饱和的糖溶液迅速发生结晶, 因此一般非砂质硬糖的熬煮过程不宜长时间高速搅拌。充气硬糖在充气的过程中需要配合高速搅拌使通入的气体均匀分散到糖浆中, 这一操作单元可能会对糖浆的结晶状态产生一定的影响, 本文通过充气硬糖的 XRD 图谱分析其结晶性, 见图 8。

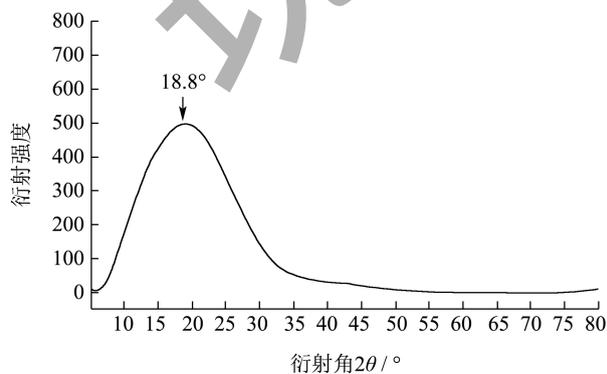


图 8 充气硬糖的 XRD 图谱

Fig.8 XRD spectrum of popping candy

从充气硬糖的 XRD 图谱发现样品在 18.8° 附近出现一个较宽弥散峰, 说明充气硬糖属于非晶态物质。由此推断, 通气及搅拌工艺对高温糖浆的无定形状态没有产生影响, 这可能是由于糖浆充气的的时间比较短^[20], 没有诱发晶体的形成。同时, 实验所用的配方中添加了一定量的麦芽糖浆, 降低了蔗糖和乳糖的结晶性, 因此充气及搅拌不容易使糖浆发生结晶。研究表明, 物质处于非晶态时的分子排列随机性强, 其表面自由能较晶态形式更高, 当表面自由能越高时, 物质对水分子的吸附力越大。因此非晶态的充气硬糖吸湿性比较高^[21,22], 需要在较低湿度的环境下保存, 避免发烊和返砂。当充气硬糖出现返砂时, 结晶会改变气泡周围的表面张力, 使气泡结构崩溃。

2.6.3 吸湿性

吸湿是指物质在湿度较高的环境中, 空气中的水汽结合到其表面, 并克服传质阻力进入物质内部, 发生物理键合直至平衡的过程^[23]。糖类是多羟基醛类 (Aldehyde) 或酮类 (Ketone) 化合物, 与水分子之间存在较强的氢键作用, 容易结合空气中的水汽。硬糖在吸湿后会发烊, 再回到干燥状态时出现返砂的情况。对充气硬糖来说, 吸湿不仅会使气泡壁软化, 导致内部气体泄漏, 同时还会影响颗粒的分散性。充气硬糖在不同相对湿度环境下的吸湿增重率如图 9。

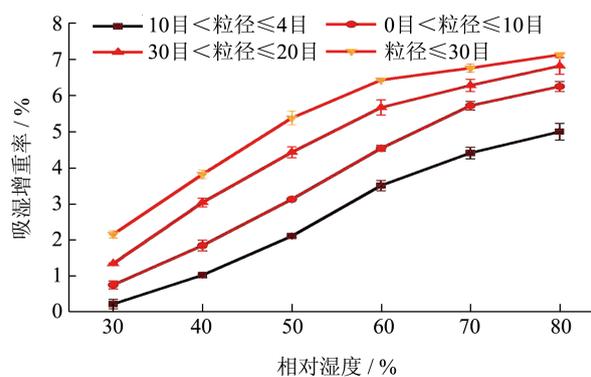


图 9 充气硬糖在不同相对湿度环境下的增重率

Fig.9 Rate weight increase of popping candy at different relative humidity

实验测得充气硬糖样品的原始水分活度为 0.31, 由于平衡相对湿度 (ERH) 与水分活度 (A_w) 的关系为 $A_w = ERH/100$, 从图 9 可以看到, 样品在相对湿度高于 30% 的环境中明显发生吸湿, 并且吸湿率随着环境的相对湿度升高而升高。当相对湿度高于 60% 时, 充气硬糖颗粒的吸湿曲线斜率减小, 这是

因为颗粒出现严重板结,使接触水汽的有效表面积减小。比表面积是表征颗粒大小的一种量度,也是表示颗粒吸附能力的重要指标。充气硬糖的吸湿速率随着颗粒减小而增大,这是由于颗粒越小比表面积越大,越容易结合环境中的水汽。同时,当充气硬糖颗粒越小时,颗粒之间的接触面越大,更容易形成液桥^[24],因此较小的颗粒在较低的相对湿度下就开始出现板结。在广东地区的夏季相对湿度常常高至60%~80%,充气硬糖在空气中暴露会发生严重的劣变,因此充气硬糖在成型后需要及时密封包装,并且包装环境需要保持低于30%的相对湿度,从而防止或延缓糖粒的吸湿。

3 结论

本文将充气硬糖分为10目<粒径≤4目、20目<粒径≤10目、30目<粒径≤20目和粒径≤30目四个粒度等级,研究了不同粒度充气硬糖的品质特性,包括跳感品质、热性质、结晶性和吸湿性。实验通过充气硬糖的气泡尺寸分布与气体状态参数分析了跳感品质与气泡特性的关系,利用理想气体方程计算得到充气硬糖的平均气压在0.73~0.91 MPa之间,其平均气压大小随着颗粒减小而降低。充气硬糖属于非晶态物质,样品的XRD图谱在18.8°附近出现一个较宽弥散峰。DSC的结果显示其玻璃化转变温度随着颗粒的减小而降低,可能是气压与吸湿性的不同导致颗粒小的充气硬糖 T_g 比较低。充气硬糖的水分活度为0.31,在高于30% RH的环境中会发生吸湿。充气硬糖既要贮藏在低于其 T_g 的温度环境防止其气泡结构变形,同时也要保持干燥,防止吸潮引起 T_g 下降。充气硬糖不仅是直接食用的糖果,还可以作为食品配料添加到其他食品中,本文通过测定不同粒度充气硬糖的品质特性,为充气硬糖在各种食品中的应用提供理论参考。

参考文献

- [1] LI S Q, JIANG Y L, WANG M, et al. 3D printing of essential oil/ β -cyclodextrin/popping candy modified atmosphere packaging for strawberry preservation [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 297: 120037-120037.
- [2] 陈野,刘会平.食品工艺学[M].北京:中国轻工业出版社,2014.
- [3] LING Y Z, CHEN P W, LI J, et al. Using image recognition and processing technology to measure the gas volume in a miniature water electrolysis device constructed with simple materials [J]. Journal of Chemical Education, 2020, 97(3): 695-702.
- [4] ALTINER M. Influences of CO₂ bubbling types on preparation of calcite nanoparticles by carbonation process [J]. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2017, 62(2): 209-209.
- [5] CLAUDIA G V, DAMIR D T, FRANK R D, et al. Bubbles, foam formation, stability and consumer perception of carbonated drinks: a review of current, new and emerging technologies for rapid assessment and control [J]. Foods, 2019, 8(12): 596.
- [6] TAN J Z, WILLIAM K. Determination of glass transitions in boiled candies by capacitance based thermal analysis (CTA) and genetic algorithm (GA) [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 193: 68-75.
- [7] CHEN J X, WANG J J, LI R J, et al. Thermal and X-ray diffraction analysis of lactose polymorph [J]. Procedia Engineering, 2015, 102: 372-378.
- [8] 王滢,王园园,谢正军,等.淀粉糖浆对硬糖品质的影响[J].食品与生物技术学报,2019,38(9):67-71.
- [9] VYACHESLAV I G, MARIYA A G, VYACHESLAV B, et al. Investigation of fracture criteria of composite samples with stress concentrators in compression [J]. Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal, 2014, 5(2): 111-145.
- [10] 王若丞,康洪玮,贺云逸,等.电缆接头硅橡胶材料内部缺陷的超声检测研究[J].绝缘材料,2021,54(4):102-108.
- [11] MARKUS G, MARTIN F, ANDREAS O, et al. Development of a method for non-invasive measurement of absolute pressure in partial transparent containers with carbonized drinks [J]. Chemistry Engineer Technology, 2020, 92(11): 1830-1839.
- [12] ZENIT R, RODRÍGUEZ J. The fluid mechanics of bubbly drinks [J]. Physics Today, 2018,71(11): 44-50.
- [13] MORITAKA H, KITADE M, SAWAMURA S I, et al. Effect of carbon dioxide in carbonated drinks on linguapalatal swallowing pressure [J]. Chemical Senses, 2014, 39(2): 133-142.
- [14] 范方辉,崔婷婷,伍耀文.小分子糖时-空特征及在高糖食品加工保藏中应用的研究进展[J].食品工业科技,2022, 43(3):463-471.
- [15] 刘国栋,张福强,张丽娇,等.DSC法测定PS玻璃化温度的再研究[J].高分子学报,2010,9:1065-1069.
- [16] MAEIA A R, SERGIO M, NICOLAS S, et al. Influence of the microstructure and composition on the thermal-physical properties of hard candy and cooling process [J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 980(1-3): 250-256.
- [17] 孙明星,潘晓军.控制硬糖返砂技术的研究进展[J].食品工业,2016,37(11):236-239.
- [18] ZHANG H C, TÓTH O, LIU X D, et al. Pressure-induced amorphization and existence of molecular and polymeric

- amorphous forms in dense SO₂ [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117(16): 8736-8742.
- [19] RAINA H, MARIA M. Thermal behaviour of confectionary sweeteners' blends [J]. Bulgarian Chemical Communications, 2016, 48: 446-450.
- [20] PANKAJ V, SNEHA I, NARENDRA S, et al. Insights into the crystallization phenomenon in the production of non-centrifugal sugar [J]. Journal of Food Engineering, 2021, 290: 110259
- [21] 翁兴业, 庞遵霆, 钱帅, 等. 晶体工程学技术改善药物理化性质以提高成药性 [J]. 药学学报, 2020, 55(12): 2883-2891.
- [22] 修宇航, 韩子璇, 张强, 等. 中药浸膏粉的吸湿性分析及防潮措施 [J]. 广州化工, 2022, 50(23): 21-23.
- [23] 张青铃, 杨艳希, 罗友华, 等. 化学药品对照品的吸湿性、溶解性与比表面积相关性研究 [J]. 中国现代应用药学, 2020, 37(11): 1343-1349.
- [24] HIROYUKI K, HIDEYA N, SATORU W. Effect of droplet size on particle-particle adhesion of colliding particles through droplet [J]. Powder Technology, 2017, 321: 318-325.

现代食品科技