

基于响应面法黑树莓果汁微胶囊化工艺优化

屈小媛, 胡萍*

(贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要:以黑树莓果汁为芯材, 海藻酸钠、壳聚糖为壁材, 采用锐孔-凝固浴法对黑树莓果汁进行微胶囊化。运用 Box-Behnken 中心组合设计和响应面分析, 对影响黑树莓果汁微胶囊化主要因素即壁材芯材配比、海藻酸钠质量分数、壳聚糖质量分数进行多项式回归模型建立和最优化。结果表明: 在壁材海藻酸钠/芯材 4.05、海藻酸钠质量分数 2.27%、壳聚糖质量分数 1.28% 时, 黑树莓果汁微胶囊的包埋效果最好, 包埋率可达 87.15%。

关键词:黑树莓果汁; 微胶囊; Box-Behnken 试验设计; 响应面法

Optimization of Microencapsulation of Black Raspberry Juice by Response Surface Methodology

QU Xiao-yuan, HU Ping*

(College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Black raspberry juice was microencapsulated using sodium alginate and chitosan as wall materials by piercing-solidifying incubator method. Box-Behnken experimental design coupled with response surface was used to optimize key process conditions including wall/core material ratio, sodium alginate concentration and chitosan concentration. A polynomial regression model describing the effects of the process conditions on microencapsulation efficiency of black raspberry juice was established. The results showed that the best microencapsulation results were obtained under the conditions: wall/core material ratio 4.05, sodium alginate concentration 2.27%, and chitosan concentration 1.28%. The microencapsulation efficiency was up to 87.15%.

Key words: black raspberry juice; microencapsulation; Box-Behnken experimental design; response surface methodology
中图分类号: TS255.36 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2012)04-0091-05

黑树莓富含超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)、VC、VE、花青素、鞣花酸等多种特殊的功效成分, 具有抗癌防癌、抗衰老、防治高血压高血脂、减肥等多种生理功能^[1], 被联合国粮农组织列为“天然绿色食品”和“健康食品”。但其部分功效成分性质不稳定, 在高温、有氧、光照、金属离子存在时易被氧化破坏; 且黑树莓含酸较高, 风味过浓, 鲜食风味不佳, 一直没有找到合适的加工途径^[2], 致使黑树莓加工技术及产业发展缓慢。黑树莓果汁营养丰富, 色泽宜人, 且加工方便。采用微胶囊技术将其进行包埋, 制成具有缓释特性的果汁微胶囊, 可消除口感不适性, 保护其敏感性功效成分, 提高黑树莓保健功效, 使产品的性能及适用范围进一步扩大。

锐孔-凝固浴法是常用的微胶囊化方法^[3-4], 同喷雾干燥法相比较, 锐孔法装置较简单、投资少^[5]。已有

报道采用锐孔法对桑椹红色素^[6]、八角茴香油^[7]、猕猴桃籽油^[8]、丁香油^[9]等进行微胶囊化研究。本实验以黑树莓果汁为材料, 采用 Box-Behnken 设计法优化黑树莓果汁微胶囊化工艺条件, 分析工艺参数对黑树莓果汁微胶囊化效果的影响规律, 建立优化数学模型, 为锐孔-凝固浴法工业化生产果汁微胶囊提供理论依据和技术参数, 同时也为黑树莓深加工开辟一条新途径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

黑树莓产于贵州省麻江县; 海藻酸钠 国药集团化学试剂有限公司; 壳聚糖(日本进口); 甲醇、无水 CaCl₂、乙酸等均为分析纯。

1.2 仪器与设备

榨汁机 广东美的精品电器制造有限公司; UV-

收稿日期: 2011-01-20

基金项目: 贵州省农业攻关项目(黔科合 NY 字[2010]3037 号)

作者简介: 屈小媛(1986—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品营养与安全。E-mail: quxiaoyuan12345@163.com

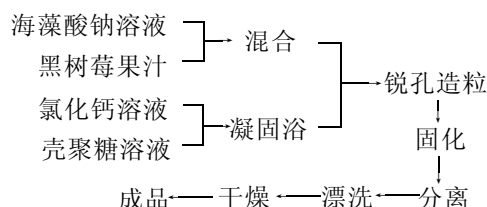
* 通信作者: 胡萍(1970—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为食品营养与安全。E-mail: ls.phu@gzu.edu.cn

7502PC 紫外可见分光光度计 上海欣茂仪器有限公司；
DF- II 集热式磁力加热搅拌器、HH-S 数显恒温水浴锅
金坛市医疗仪器厂。

1.3 方法

1.3.1 微胶囊化工艺

1.3.1.1 工艺流程



1.3.1.2 操作要点^[10-11]

海藻酸钠溶液的配制：按试验设计要求，称取一定量海藻酸钠与适量蒸馏水混合，于 50℃ 恒温水浴锅中放置 30min 使海藻酸钠充分溶解。

凝固浴配制：用 1% 乙酸溶液溶解适量 CaCl_2 与壳聚糖，固定 CaCl_2 溶液质量分数 2%，配制成不同质量分数的壳聚糖溶液。

造粒：将溶解完全的海藻酸钠冷却至室温，加入适量黑树莓果汁，充分搅拌均匀。将海藻酸钠与果汁混合液用注射器以每分钟 120 滴的速度匀速滴入凝固浴中，形成微胶囊。其中凝固浴搅拌速度为 200r/min。

固化、干燥：微胶囊在 CaCl_2 与壳聚糖混合溶液中固化 30min，分离出湿微胶囊，用清水漂洗，除去表面残留的 CaCl_2 ，然后用滤纸吸去微胶囊表面水分，置于室温下干燥。

1.3.2 包埋率测定

$$\text{包埋率} / \% = \frac{A_1}{A_2} \times 100$$

式中： A_1 为微胶囊中花青素含量； A_2 为起始加入黑树莓果汁中花青素含量。

1.3.3 果汁中花青素含量测定

参照曹建康等^[12]的方法。

1.3.4 微胶囊中花青素含量测定

将制得的微胶囊产品加入少许经预冷的 1% 盐酸 - 甲醇溶液，在冰浴条件下研磨，将微胶囊完全破坏，转入 20mL 具塞试管，定容并混匀，其余按曹建康等^[12]的方法测定。

1.4 单因素及正交试验设计

1.4.1 黑树莓果汁微胶囊化单因素试验

根据预试验结果，固定 CaCl_2 溶液质量分数 2%，对影响微胶囊化效果主要因素即壁材海藻酸钠溶液与芯材

黑树莓果汁质量比、海藻酸钠质量分数、壳聚糖质量分数进行分析。

1.4.1.1 壁材与芯材配比的影响

固定海藻酸钠溶液质量分数 2%，壳聚糖溶液质量分数 1%，壁材与芯材质量配比设计 2:1、3:1、4:1、5:1、6:1 五个水平梯度，以包埋率为评价指标，研究壁材与芯材配比对微胶囊化效果的影响。

1.4.1.2 壁材海藻酸钠质量分数的影响

固定壳聚糖溶液质量分数 1%，壁材与芯材配比参照前面试验结果，海藻酸钠溶液质量分数设计 1%、1.5%、2%、2.5%、3% 五个水平梯度，以包埋率和成形效果为评价指标，研究海藻酸钠质量分数对微胶囊化效果的影响。

1.4.1.3 凝固浴壳聚糖质量分数的影响

在前面试验的基础上，壳聚糖溶液质量分数设计 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5% 五个水平梯度，以包埋率为评价指标，研究壳聚糖质量分数对微胶囊化效果的影响。

1.4.2 黑树莓果汁微胶囊化工艺条件优化试验设计

在预试验和单因素试验基础上，选取壁材芯材配比、海藻酸钠质量分数、壳聚糖质量分数 3 个可控工艺参数，以包埋率为试验指标，采用 Box-Behnken 设计方法进行响应面试验设计，运用 Design-Expert 软件对试验数据进行回归分析。试验因素水平编码见表 1。

表 1 Box-Behnken 设计试验因素水平及编码

Table 1 Coded values and corresponding actual values of the optimization parameters tested in Box-Behnken experimental design

因素	编码	水平		
		-1	0	1
壁材/芯材	A	3:1	4:1	5:1
海藻酸钠质量分数/%	B	1.5	2	2.5
壳聚糖质量分数/%	C	1	1.5	2

2 结果与分析

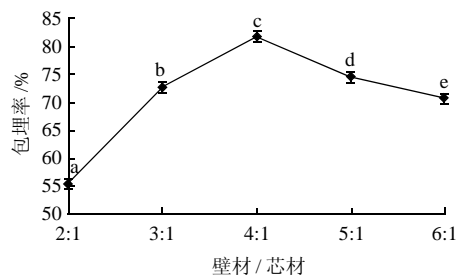
2.1 单因素试验

2.1.1 壁材与芯材配比对微胶囊化效果的影响

芯材添加量是影响微胶囊产品质量的重要因素。芯材添加过多，则壁材不能完全包覆芯材，会使许多芯材暴露于壁材表面，从而降低微胶囊包埋率和产品质量；芯材添加过少时，又增加成本，且产品中有效成分含量低^[13]。以微胶囊化包埋率为指标来确定壁材与芯材比例，试验结果见图 1。

由图 1 可知，随着壁材量减少，芯材量相对增加，微胶囊包埋率逐渐升高；但随后由于芯材加入量过高，

壁材不能对芯材进行充分包埋,且囊壁越来越薄,芯材容易渗出,致使包埋率反而减小。结果表明,壁材与芯材最佳配比为4:1。



不同字母表示差异显著($P < 0.05$)。下同。

图1 壁材芯材比对微胶囊包埋率的影响

Fig.1 Effect of wall/core material ratio on microencapsulation efficiency of black raspberry juice

2.1.2 海藻酸钠质量分数对微胶囊化效果的影响

锐孔法制作微胶囊时,海藻酸钠质量分数对锐孔造粒会产生重要影响,不仅影响微胶囊的成型效果,还影响着微胶囊的包埋率,试验结果见表2。

表2 海藻酸钠质量分数对微胶囊化效果的影响

Table 2 Effect of sodium alginate concentration microcapsule formation and microencapsulation efficiency of black raspberry juice

海藻酸钠质量分数/%	成型效果	包埋率/%
1.0	可以成型,颗粒不均匀,呈扁平状,干燥后变形严重	40.21 ± 0.23^a
1.5	成型较好,弹性较好,颗粒均匀,干燥后变形减轻	66.72 ± 0.21^b
2.0	成型好,弹性好,颗粒均匀,干燥后基本不变形	82.03 ± 0.19^c
2.5	成型好,弹性好,颗粒均匀,部分有拖尾现象	81.59 ± 0.16^d
3.0	拖尾严重,通过锐孔需较大压力,且下滴速度慢	70.63 ± 0.18^e

注:同列数据肩标不同字母表示差异显著, $P < 0.05$ 。

由表2可知,随着海藻酸钠溶液质量分数的增加,微胶囊成型效果越来越好,包埋率明显提高。这是因为当海藻酸钠溶液质量分数太低时,壳聚糖海藻酸钠聚电解质膜过薄,形成的微胶囊机械强度低,不能有效地对芯材进行包埋;但当其质量分数超过2.5%以后,体系黏度过大,在相同的挤压孔径下,挤压越来越困难,增加了造粒难度,而且制成的微胶囊不规则,托尾现象严重,影响微胶囊的外观及包埋率。因此综合考虑,适宜的海藻酸钠质量分数为2%。

2.1.3 壳聚糖质量分数对微胶囊化效果的影响

壳聚糖阳离子胺基与海藻酸钠阴离子通过正负电荷吸引,产生瞬时凝胶化作用,形成聚电解质半透膜^[14-15],同时海藻酸钠与氯化钙发生反应生成圆形海藻酸钙骨架,而壳聚糖及其与海藻酸钙生成的复合物能堵塞骨架网眼,使芯材释放受到阻碍,起到缓释作用。壳聚糖质量分数对微胶囊包埋效果的影响见图2。

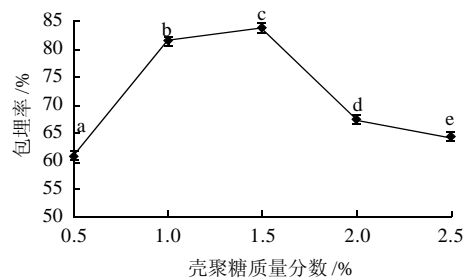


图2 壳聚糖质量分数对微胶囊包埋率的影响

Fig.2 Effect of chitosan concentration on microencapsulation efficiency of black raspberry juice

从图2可知,随着壳聚糖质量分数的增加,包埋率也随着提高,但当壳聚糖质量分数超过1.5%时,包埋率反而下降。其原因可能是随着壳聚糖质量分数的升高,壳聚糖与海藻酸钠所形成的聚电解质半透膜越来越致密^[16],限制芯材从微胶囊到水相的扩散,提高了芯材的包埋率,但同时壳聚糖在微胶囊表面的复合也增加了微胶囊的质量,从而减少了芯材在微囊中的质量比率,导致包埋率下降。结果表明,适宜的壳聚糖质量分数为1.5%。

2.2 响应面分析

以壁材与芯材配比、海藻酸钠质量分数、壳聚糖质量分数为3个可控工艺参数,以包埋率为试验指标,采用Box-Behnken设计方法来优化黑树莓果汁微胶囊化工艺条件,试验设计方案及结果见表3。

表3 Box-Behnken 试验设计及结果

Table 3 Box-Behnken experimental design and results

试验号	A	B	C	包埋率/%
1	-1	-1	0	58.81 ± 0.19
2	1	-1	0	63.17 ± 0.19
3	-1	1	0	77.00 ± 0.31
4	1	1	0	78.89 ± 0.28
5	-1	0	-1	73.12 ± 0.24
6	1	0	-1	74.61 ± 0.27
7	-1	0	1	64.44 ± 0.23
8	1	0	1	65.78 ± 0.28
9	0	-1	-1	67.08 ± 0.29
10	0	1	-1	82.64 ± 0.15
11	0	-1	1	62.72 ± 0.27
12	0	1	1	66.25 ± 0.30
13	0	0	0	84.23 ± 0.19
14	0	0	0	84.12 ± 0.19
15	0	0	0	84.46 ± 0.19
16	0	0	0	84.57 ± 0.20
17	0	0	0	84.00 ± 0.19

2.2.1 回归模型的建立

利用Design-Expert软件对上述结果进行多元回归拟

合, 得到包埋率(Y)对壁材/芯材(A)、海藻酸钠质量分数(B)和壳聚糖质量分数(C)的二次多项回归方程为:

$$Y = 84.28 + 1.14A + 6.63B - 4.78C - 0.62AB - 0.037AC - 3.01BC - 7.50A^2 - 7.31B^2 - 7.29C^2$$

对回归模型进行方差分析, 结果见表4。由表4可知, 上述回归方程描述各因素与响应值之前的关系时, 其因变量和全体自变量之间的线性关系显著($r = 1348.37/1378.82 = 97.79\%$), 说明响应值(包埋率)的变化有97.79%来源于所选变量, 即壁材/芯材、海藻酸钠质量分数、壳聚糖质量分数。因此, 该回归方程对试验拟合情况较好, 可以较好地描述各因素与响应值之前的真实关系, 回归方程的各项方差分析结果表明, 一次项和二次项都有显著性因素, 因此各试验因素对响应值的影响不是简单的线性关系。所以, 可以利用该回归方程确定最佳工艺条件。

由回归方程可知, 壁材/芯材、海藻酸钠质量分数对包埋率有正影响, 壳聚糖质量分数对包埋率有负影响, 回归模型中显示了多项交互作用, 其中作用显著的是 B 、 C 、 BC 、 A^2 、 B^2 、 C^2 。因此, 在一定范围内可调节壁材/芯材、海藻酸钠质量分数和壳聚糖质量分数的关系, 使包埋率达到所需水平。从表4可以看出, 影响包埋率各因素按影响大小排序依次为海藻酸钠质量分数(B)、壳聚糖质量分数(C)、壁材/芯材(A), 其中海藻酸钠质量分数和壳聚糖质量分数对微胶囊包埋率的影响达到极显著水平($P < 0.01$)。通过 Design-Expert 软件分析, 模拟得出包埋率最高的优化组合为 $A = 0.054$ 、 $B = 0.541$ 、 $C = -0.440$, 即壁材海藻酸钠/芯材4.05、海藻酸钠质量分数2.27%、壳聚糖质量分数1.28%时, 黑树莓果汁微胶囊的包埋率最高, 为87.15%。

表4 回归分析结果

Table 4 Variance analysis for the fitted regression model

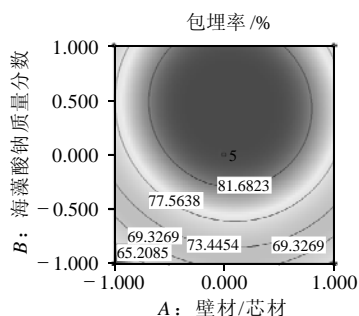
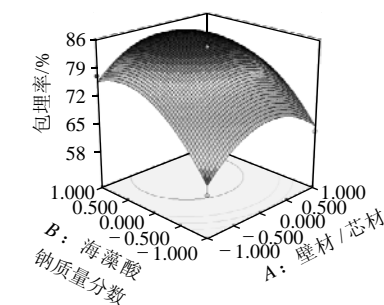
方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	显著性
A	10.31	1	10.31	2.37	0.1677	
B	351.13	1	351.13	80.72	< 0.0001	**
C	182.98	1	182.98	42.06	0.0003	**
AB	1.53	1	1.53	0.35	0.5724	
AC	5.625×10^{-3}	1	5.625×10^{-3}	1.293×10^{-3}	0.9723	
BC	36.18	1	36.18	8.32	0.0235	*
A^2	236.64	1	236.64	54.40	0.0002	**
B^2	225.10	1	225.10	51.75	0.0002	**
C^2	223.87	1	223.87	51.46	0.0002	**
模型	1348.37	9	149.82	34.44	< 0.0001	**
误差	30.45	7	4.35			
总和	1378.82	16				

注: *.为差异显著, $P < 0.05$; **.为差异极显著, $P < 0.01$ 。

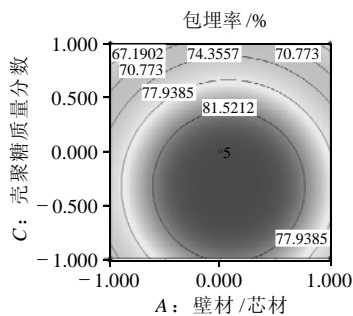
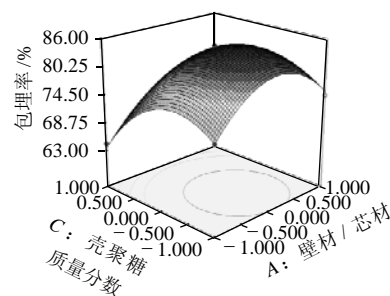
2.2.2 各因素交互作用对包埋率的响应面分析

通过 Design-Expert 软件分析, 以极显著项 B 、 C

和不显著项 A 分别进行分析比较, 作出如图3所示的响应曲面图和等值线图, 可以直观地看到各因素之间的交互情况。 AC 的等值线图最圆, 说明它们之间相互作用对包埋率的影响最小, AB 次之; 而等值线图越扁平, 表示因素之间的相互影响越大, 图3中 BC 两因素之间的影响最大。



固定水平 $C=0$ 。
a. 壁材/芯材和海藻酸钠质量分数



固定水平: $B=0$ 。
b. 壁材/芯材和壳聚糖质量分数

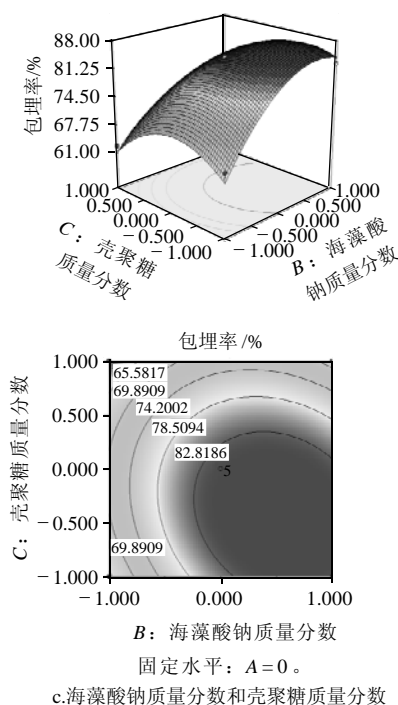


图3 各因素交互作用的响应面和等值线图

Fig.3 Response surface plots showing the interactive effects of process conditions on microencapsulation efficiency of black raspberry juice

2.2.3 验证实验

利用软件对回归模型进行分析, 得出包埋率预测值为87.15%。依据模型分析值, 选取壁材海藻酸钠/芯材4.05、海藻酸钠质量分数2.27%、壳聚糖质量分数1.28%, 进行3次验证实验, 得到实际值分别为86.75%、87.12%、86.89%。结果表明, 利用响应面法优化黑树莓果汁微胶囊化工艺是可行的。

3 结论

3.1 通过方差分析, 各因素对黑树莓微胶囊化效果的影响程度由大到小依次为海藻酸钠质量质量分数、壳聚糖质量分数、壁材/芯材, 其中海藻酸钠质量分数和壳聚糖质量分数对微胶囊包埋率的影响达到极显著水平。

3.2 壁材海藻酸钠/芯材4.05、海藻酸钠质量分数2.27%、壳聚糖质量分数1.28%时, 黑树莓果汁微胶囊的包埋率最高, 可达87.15%。黑树莓果汁微胶囊产品为红色小颗粒, 颗粒圆整, 大小均匀, 具有较好的硬度和弹性。

锐孔-凝固浴法是一种低温微胶囊化方法, 对于在高温条件下容易挥发、分解、变性的物料, 其不失为一种比较理想的微胶囊化技术。该法具有简单易行、设备投资少、成囊速度快等特点。目前它在食品工业中的应用尚不是十分广泛, 相信随着研究的不断深入, 其应用范围会越来越广泛。

参考文献:

- [1] 赵文琦, 曲长福, 王翠华. 树莓的营养保健价值与市场前景浅析[J]. 北方园艺, 2007(6): 114-115.
- [2] 刘建华, 张志军, 李淑芳. 树莓中功效成分的开发浅论[J]. 食品科学, 2004, 25(10): 370-373.
- [3] SOPPIMATH K S, KULKARNI A R. Cellulose acetate microspheres prepared by O/W emulsification and solvent evaporation method[J]. Journal of Microencapsulation, 2001, 18(6): 811-817.
- [4] KOCH S, SCHWINGER C, RAINOV N G, et al. Alginate encapsulation of genetically engineered mammalian cells: comparison of production devices, methods and microcapsule characteristics[J]. Journal of Microencapsulation, 2003, 20(3): 302-316.
- [5] 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: 63.
- [6] 李琴, 徐建国, 董俊荣, 等. 桑椹红色素的微胶囊化工艺研究[J]. 农业与技术, 2008, 28(5): 61-65.
- [7] 李强, 吴彩娥. 壳聚糖/海藻酸钠制备八角茴香油微胶囊的研究[J]. 农业机械学报, 2007, 38(1): 96-99.
- [8] 姚茂君, 刘飞. 猕猴桃籽油的微胶囊化研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(11): 59-62.
- [9] 徐文秀, 吴彩娥, 李婷婷, 等. 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, 26(6): 96-99.
- [10] 武波波, 李文献, 王少武, 等. 应用壳聚糖-海藻酸钠包埋中性蛋白酶对干酪后熟的影响[J]. 食品科技, 2009, 34(12): 76-80.
- [11] 杜双奎, 吕新刚, 于修焯, 等. 锐孔法制作食醋微胶囊[J]. 食品与发酵工业, 2009, 35(5): 85-89.
- [12] 曹建康, 姜微波, 赵玉梅. 果蔬采后生理生化实验指导[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2007: 44-46.
- [13] 刘丹. 大蒜精油微胶囊化技术研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2007.
- [14] RIBEIRO A J, SILVA C, FERREIRA D, et al. Chitosan-reinforced alginate microspheres obtained through the emulsification/internal gelation technique[J]. European Journal of Pharmaceutical Sciences, 2005, 25(1): 31-40.
- [15] LI S H, HOU X P. Studies on the formation mechanism of alginate-chitosan microcapsule and its drug-loading and release properties on macromolecular drug[J]. Acta Pharmaceutica Sinica, 2003, 38(5): 380-383.
- [16] SEZER A D, AKBUGA J. Release characteristics of chitosan treated alginate beads: I. Sustained release of a macromolecular drug from chitosan treated alginate beads[J]. Journal of Microencapsulation, 1999, 16(2): 195-203.