

以明胶为壁材制备水溶性复合维生素微胶囊工艺

井乐刚¹, 赵新淮²

(1. 哈尔滨师范大学生命科学与技术学院, 黑龙江 哈尔滨 150025;

2. 东北农业大学 乳品科学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150030)

摘 要: 以明胶为壁材, 以盐酸硫胺素(VB₁)、核黄素(VB₂)、盐酸吡哆醇(VB₆)、叶酸、烟酰胺的混合物为芯材, 采用喷雾干燥工艺, 制备水溶性复合维生素微胶囊。通过正交试验, 考察壁材芯材比、进风温度、进料流量等工艺参数对微胶囊包埋率及产品得率的影响。结果表明: 壁材芯材比对包埋率的影响最显著, 进风温度对产品得率的影响比较大; 较为适宜的喷雾干燥工艺条件为壁材芯材比 10:1、进风温度 170℃、进料流量 3mL/min。在此条件下制备的水溶性复合维生素微胶囊, 少数为球形, 大多数表面有凹陷, 平均粒径为 8.93 μm。

关键词: 微胶囊; 复合维生素; 喷雾干燥; 明胶; 制备

Preparation of Water-Soluble Vitamin B Complex Microcapsules Using Gelatin as Wall Material

JING Le-gang¹, ZHAO Xin-huai²

(1. College of Life Science and Technology, Harbin Normal University, Harbin 150025, China;

2. Key Laboratory of Dairy Science, Ministry of Education, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: Water-soluble vitamin B complex microcapsules were prepared by spray-drying technique using gelatin as wall material and a mixture of thiamine hydrochloride (vitamin B₁), riboflavin (vitamin B₂), pyridoxine hydrochloride (vitamin B₆), folic acid and nicotinamide as core material. The effects of technological parameters including wall material/core material mass ratio, inlet temperature, and feeding rate on microencapsulation efficiency and microcapsule yield were investigated using an orthogonal array design. The microencapsulation efficiency was determined by fluorospectrophotometry. Characteristics (microcapsule shape and granule size distribution) of microencapsulated vitamins B were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size analyzer. The results showed that the most significant factor affecting microencapsulation efficiency was wall material/core material mass ratio, followed by inlet temperature and feeding rate. Microcapsule yield was significantly by inlet temperature and little affected by feeding rate and wall material/core material mass ratio. The optimal microencapsulation conditions were obtained as follows: wall material/core material mass ratio 10:1, inlet temperature 170 °C, and feeding rate 3 mL/min. SEM observations showed that few microcapsules were approximately spherical, and the outer surfaces of most microcapsules had some dents. The mean diameter of microcapsules was 8.93 μm.

Key words: microcapsule; vitamin B complex; spray-drying; gelatin; preparation

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)02-0007-04

维生素是维持人体正常生理功能所必需的一类微量低分子有机化合物。大多数维生素化学性质较为活泼, 有些还具有不良的滋气味, 例如 VB₁、VB₆ 等, 对光、热、湿、氧等因素不稳定, 在食品加工和贮存过程中容易损失。此外, VB₁ 略有米糠似的特异臭, 味苦; 烟酰胺有苦味^[1], 在食品中应用时会影响食品的风味。

微胶囊技术是利用天然的或者合成的高分子包囊材料, 将固体、液体或气体物质包埋在微小、半透性或密封的胶囊内, 使内容物在特定条件下以可控的速率进行释放的技术。通过微胶囊技术可以达到隔离活性成分、保护芯材免受环境影响、掩盖不良味道或气味、缓释(控释)等目的^[2]。常用的微胶囊化方法包括分子包埋

收稿日期: 2011-01-20

基金项目: 黑龙江省青年科学基金项目(QC08C83)、黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11541094);

哈尔滨师范大学科技发展预研项目(11XYS-02)

作者简介: 井乐刚(1972—), 男, 副教授, 博士, 研究方向为微胶囊技术及其应用。E-mail: jlgachxy@yahoo.com.cn

法^[3]、复合凝聚法^[4]、冷冻干燥法^[5]、喷雾干燥法^[6]、喷雾冷却法^[7]、相分离法^[8]等。

微胶囊技术在食品工业中的应用已发展到香精、香料、油脂、添加剂、酶制剂、微生物制剂等许多方面^[9-14]。关于维生素的微胶囊化,国内外学者虽进行了一些研究,但大多针对于VA^[15]、VD^[16]、VE^[17]等脂溶性维生素。水溶性维生素的微胶囊化主要集中于VC^[7-8,18],关于B族维生素微胶囊化的研究报道则很少。本实验以明胶为壁材,以盐酸硫胺素(VB₁)、核黄素(VB₂)、盐酸吡哆醇(VB₆)、叶酸和烟酰胺等5种水溶性维生素的混合物为芯材,采用喷雾干燥工艺制备水溶性复合维生素微胶囊,为开发新型的水溶性维生素类营养强化剂提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

明胶 山东沂水鑫立制胶厂; 盐酸硫胺素、核黄素、盐酸吡哆醇、烟酰胺 上海励成精细化工有限公司; 叶酸 德国BASF公司; 所用水为去离子水; 其余所用试剂为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

190型喷雾干燥机 瑞士Büchi有限公司; F-4500型荧光分光光度计、S-3400N型扫描电子显微镜 日本Hitachi公司; Mastersizer S型激光粒度仪 英国Malvern仪器有限公司。

1.3 方法

1.3.1 水溶性复合维生素微胶囊的制备

以明胶为壁材,以VB₁、VB₂、VB₆、叶酸和烟酰胺的混合物为芯材,采用喷雾干燥工艺,制备水溶性复合维生素微胶囊,工艺流程为:壁材溶液+芯材溶液→混合→喷雾干燥→复合维生素微胶囊。

芯材溶液制备:称取VB₂,加入适量水,于80℃水浴加热溶解;冷却后,加入其他4种维生素,混匀,制成芯材溶液。5种维生素之间的比例依照“中国居民膳食营养素参考摄入量表”^[19]中1~3岁幼儿需要量的比例。

壁材溶液制备:称取一定量的明胶,加入一定量的水,使其溶胀、分散,40℃水浴加热使其溶解,制成壁材溶液。

混合:按照一定的壁材芯材比(5:1、10:1、15:1, m/m)及一定的壁材浓度水平(1:50, m/V)要求,将芯材溶液加入到壁材溶液中,搅拌,混匀。

喷雾干燥:按1.3.2节的工艺条件喷雾干燥。

1.3.2 正交试验

为了优化出适宜的工艺条件,在预试验的基础上,设计L₉(3³)正交试验(表1),以微胶囊中维生素的包埋率及产品得率为考察指标,分析壁材芯材比(A)、进风温度(B)、进料流量(C)等工艺参数对上述指标的影响,筛选出合适的工艺条件。

表1 工艺条件优化正交试验因素水平表

Table 1 Coded values and corresponding actual values of the optimization parameters involved in orthogonal array design

水平	因素		
	A 壁材芯材比(m/m)	B 进风温度/℃	C 进料流量/(mL/min)
1	5:1	150	3.0
2	10:1	160	3.5
3	15:1	170	4.0

1.3.3 微胶囊包埋率及产品得率的测定

由于芯材为5种维生素的混合物,为简便起见,以VB₁为考察对象。以VB₁的包埋率代表维生素整体的包埋率。微胶囊的包埋率和产品得率分别为:

$$\text{包埋率}/\% = \left(1 - \frac{\text{单位质量微胶囊表面芯材量}}{\text{单位质量微胶囊及表面芯材量}}\right) \times 100$$

$$= \left(1 - \frac{\text{单位质量微胶囊表面 VB}_1 \text{ 量}}{\text{单位质量微胶囊及表面 VB}_1 \text{ 量}}\right) \times 100$$

$$\text{产品得率}/\% = \frac{\text{喷雾干燥后微胶囊产品的质量}}{\text{喷雾干燥前壁材和芯材的总质量}} \times 100$$

微胶囊表面VB₁量的测定:准确称取20~30mg微胶囊产品,分别用无水乙醇20、15、15mL洗涤3次,清洗表面的VB₁。将上清液过滤,合并滤液后,在30℃和0.085MPa真空度条件下减压蒸馏。残留物用去少量去离子水溶解后转移至10mL容量瓶中,定容。从其中吸取一定量溶液,按文献[20]的方法测定VB₁量。

微胶囊中VB₁量的测定:准确称取20~30mg的微胶囊产品,加入去离子水使其全部溶解,定容至50mL,测定方法同上。

1.3.4 微胶囊形态的观察

用双面胶将微胶囊固定于扫描电子显微镜的样品台上,在离子溅射仪中镀一薄层金后,观察微胶囊的形态,加速电压为20kV。

1.3.5 微胶囊粒度及分布的测定

用激光粒度仪,以无水乙醇为分散介质,在搅拌速度恒定条件下,测定微胶囊的粒度及分布。

2 结果与分析

2.1 喷雾干燥工艺参数对微胶囊包埋率及产品得率的影响

壁材芯材比、进风温度、进料流量等工艺参数,对微胶囊包埋率及产品得率影响的正交试验结果见表2,极差分析见表3。

表2 工艺条件优化正交试验设计和结果
Table 2 Orthogonal experimental design and results

试验号	A 壁材芯材比(m/m)	B 进风温度/℃	C 进料流量/(mL/min)	包埋率/%	产品得率/%
1	1(5:1)	1(150)	1(3.0)	96.18	43.12
2	1	2(160)	2(3.5)	96.30	43.37
3	1	3(170)	3(4.0)	96.48	43.81
4	2(10:1)	1	2	98.32	42.82
5	2	2	3	98.00	42.94
6	2	3	1	98.48	46.00
7	3(15:1)	1	3	98.57	42.70
8	3	2	1	98.90	44.60
9	3	3	2	98.76	44.88

表3 正交试验结果的极差分析
Table 3 Range analysis of orthogonal experimental results

效果	包埋率/%			产品得率/%		
	A	B	C	A	B	C
K_1	288.96	293.07	293.56	130.30	128.64	133.72
K_2	294.80	293.20	293.38	131.76	130.91	131.07
K_3	296.23	293.72	293.24	132.18	134.69	129.45
k_1	96.32	97.69	97.85	43.43	42.88	44.57
k_2	98.27	97.73	97.79	43.92	43.64	43.69
k_3	98.74	97.91	97.68	44.06	44.90	43.15
R	2.42	0.22	0.17	0.63	2.02	1.42

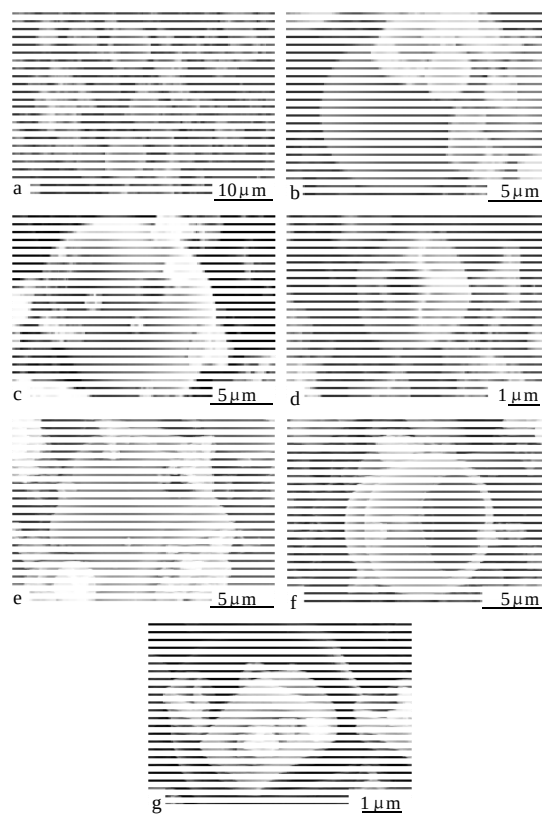
芯材的包埋率是反映其微胶囊化效果的一项重要指标。由表3中 R 值可知,对于微胶囊中维生素的包埋率,在实验所选择的3个因素中,壁材芯材比的影响最显著,进风温度次之,进料流量的影响最小。壁材芯材比低时,形成的微胶囊壁薄,囊壁的牢固性降低、通透性升高,导致维生素的包埋率下降。适当提高进风温度,可以提高微胶囊的包埋率。这是由于,较高的进风温度,可以加速雾化后液滴表面外壳的形成,从而有利于芯材的保留。进料流量增大,由于蒸发能力不够,使干燥效果下降,导致包埋率下降。

微胶囊产品的得率是和工艺参数密切相关。由表3中 R 值可知,对于微胶囊产品得率,在实验所选择的3个因素中,进风温度的影响比较大,而进料流量和壁材芯材比的影响较小。适当提高进风温度,可以使液滴较快地干燥而形成坚实的壁壳,有利于阻止芯材的损失,因而提高了产品得率。进风温度过低时,由于水分含量大,喷雾干燥时粘壁现象严重,使产品得率下降。进料流量增加,由于蒸发能力不够,干燥效果下降,粘壁现象严重,导致产品得率下降。壁材芯材比增加,微胶囊的包埋率增大,因此产品得率提高。本实验中微胶囊产品的得率较低,主要是由于物料粘壁造成的。由于喷嘴喷出的液滴偏离干燥塔的中心,偏向一侧,造成雾滴在没有达到表面干燥之前就与器壁接触而粘壁,具体原因还有待于进一步研究。

综合考虑工艺参数对微胶囊包埋率和产品得率的影响,较为合适的喷雾干燥工艺条件为壁材芯材比10:1、

进风温度170℃、进料流量3mL/min。

2.2 微胶囊的形态



a.低倍率的微胶囊($\times 2700$); b.表面光滑完整的球形微胶囊($\times 5000$); c.有一小块儿薄壁的微胶囊($\times 3000$); d.在薄壁处出现孔洞的微胶囊($\times 7000$); e.在囊壁的隆起处出现孔洞的微胶囊($\times 5000$); f.破裂的中空微胶囊($\times 6000$); g.在囊壁上有许多微孔的微胶囊($\times 8000$)。

图1 水溶性复合维生素微胶囊的扫描电镜照片

Fig.1 SEM photographs of water-soluble vitamin B complex microcapsules

由图1b可以看出,只有少数微胶囊呈表面光滑的圆球形;大多数微胶囊表面有凹陷或褶皱(图1a);一些微胶囊由于囊壁破裂而产生孔洞(图1d、1e、1f)。图1f还显示,微胶囊为中空结构。从图1c可以看出,有的微胶囊囊壁厚薄不均。微胶囊中的气体受热膨胀,当压力达到一定值时,就会在薄壁处冲破壁膜,产生孔洞(图1d)。这些现象与Bruschi^[21]、Li^[22]等的研究结果是一致的。此外,图1e显示,有的微胶囊表面呈隆起样,这可能是由于微胶囊壁厚不均匀,在干燥过程中,水分汽化、膨胀,使壁薄的部位过度膨胀,并最终导致该部位出现孔洞。从图1g还可以看出,在微胶囊壁上存在许多微孔,孔径大约为0.1 μm。在干燥过程中,水分的汽化使微胶囊膨胀,水蒸气通过这些微孔释放出去,导致微胶囊产生凹陷。Rosenberg等^[23]认为,外表面有一些凹陷,是用喷雾干燥工艺制备的微胶囊的特征。一些研究者认为,凹陷是由于液滴在干燥和冷却

过程中发生收缩形成的^[24-26]。

2.3 微胶囊的粒度及分布

按优化条件制备出水溶性复合维生素微胶囊后,用激光粒度仪测定其粒度及分布,结果见图2。可以看出,粒度分布图中出现两个峰。这是由于:在喷雾干燥工艺中,利用旋风分离器将干燥后的粒子从气流中分离出来;气流沿旋风分离器壁呈螺旋式下降,到达底部的收集器后再上升,上升气流中夹带的粒子遇到收集器盖后被截留;极小的粒子通过旋风分离器的中央排气管排出。在本研究中,喷雾干燥的料液中明胶的质量浓度为2g/100mL,料液黏度较低,因此,所制得的微胶囊粒径较小,收集器中收集到的粒子较少。在收集产品时,把收集器盖上截留的粒子,连同收集器中的粒子收集到了一起。这样,产品中就含有一些较小的粒子,在粒度分布图中便有两个峰。从图2还可以看出,较小粒子的粒径大致为0.1~1.0 μm ,较大粒子的粒径大致为1~50 μm 。统计分析表明,微胶囊的平均粒径为8.93 μm ,粒径小于2 μm 的微胶囊占总体积的15.57%,粒径大于10 μm 的微胶囊占总体积的29.45%。Bruschi等^[21]以明胶为壁材,采用喷雾干燥工艺制备蜂胶微胶囊时,所得产品的平均粒径为2.70 μm 。Li等^[22]以明胶为壁材,采用喷雾干燥工艺制备布洛芬(ibuprofen)微胶囊时,所得产品的平均粒径为6.34 μm 。上述研究中微胶囊的粒度与本研究比较接近,产生的差异可能与所用的设备及工艺条件不同有关。

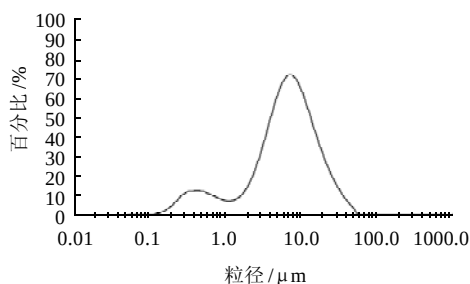


图2 微胶囊的粒度分布

Fig.2 Granule size distribution of water-soluble vitamin B complex microcapsules

3 结 论

以明胶为壁材,以盐酸硫胺素、核黄素、盐酸吡哆醇、叶酸和烟酰胺的混合物为芯材,采用喷雾干燥工艺,制备了水溶性复合维生素微胶囊。通过正交试验及极差分析,明确了壁材芯材比、进风温度、进料流量等工艺参数对微胶囊包埋率及产品得率的影响,即壁材芯材比对包埋率的影响最显著,而进风温度对产品得率的影响比较大。优化出的较为合适的喷雾干燥工艺条件为壁材芯材比10:1(m/m)、进风温度170℃、进料流量3mL/min。在此条件下,制备出了平均粒径为8.93 μm 的微胶囊。

参考文献:

- [1] 凌关庭,唐述潮,陶民强. 食品添加剂手册[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 22-32.
- [2] VILSTRUP P. Microencapsulation of food ingredients[M]. 2nd ed. Surry: Leatherhead Publishing, 2004: 1-2.
- [3] 高丽,傅虹飞,崔芳,等. β -谷甾醇微胶囊工艺优化及抗油脂氧化研究[J]. 食品科学, 2010, 31(12): 28-32.
- [4] 董志俭,张晓鸣,许时婴,等. 复合凝聚球状多核薄荷油微胶囊的耐热性研究[J]. 食品科学, 2009, 30(5): 120-123.
- [5] 井乐刚,赵新淮. 复合维生素微胶囊制备中壁材用量及浓度对成品的影响[J]. 农业工程学报, 2008, 24(1): 303-306.
- [6] GHARSALLAOUI A, ROUDAUT G, CHAMBIN O, et al. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: An overview[J]. Food Research International, 2007, 40(9): 1107-1121.
- [7] LEE J B, AHN J, LEE J, et al. L-ascorbic acid microencapsulated with polyacetylglycerol monostearate for milk fortification[J]. Bioscience Biotechnology Biochemistry, 2004, 68(3): 495-500.
- [8] UDDIN M S, HAWLADER M N A, ZHU H J. Microencapsulation of ascorbic acid: effect of process variables on product characteristics[J]. Journal of Microencapsulation, 2001, 18(2): 199-209.
- [9] SHU Bo, YU Wenli, ZHAO Yaping, et al. Study on microencapsulation of lycopene by spray-drying[J]. Journal of Food Engineering, 2006, 76 (4): 664-669.
- [10] KRISHNAN S, KSHIRSAGAR A C, SINGHAL R S. The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 62(4): 309-315.
- [11] HEIDEBACH T, FÖRST P, KUŁOZIK U. Influence of casein-based microencapsulation on freeze-drying and storage of probiotic cells[J]. Journal of Food Engineering, 2010, 98(3): 309-316.
- [12] ANJANI K, KAILASAPATHY K, PHILLIPS M. Microencapsulation of enzymes for potential application in acceleration of cheese ripening[J]. International Dairy Journal, 2007, 17(1): 79-86.
- [13] GE Xintian, WAN Zhijian, SONG Nize, et al. Efficient methods for the extraction and microencapsulation of red pigments from a hybrid rose[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 94(1): 122-128.
- [14] AHN J H, KIM Y P, SEO E M, et al. Antioxidant effect of natural plant extracts on the microencapsulated high oleic sunflower oil[J]. Journal of Food Engineering, 2008, 84(2): 327-334.
- [15] BEAULIEU L, SAVOIE L, PAQUIN P, et al. Elaboration and characterization of whey protein beads by an emulsification/cold gelation process: application for the protection of retinol[J]. Biomacromolecules, 2002, 3 (2): 239-248.
- [16] SHI Xinyuan, TAN Tianwei. Preparation and characterization of chitosan/ethylcellulose complex microcapsule[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2003, 11(1): 94-96.
- [17] YOO S H, SONG Y B, CHANG P S, et al. Microencapsulation of α -tocopherol using sodium alginate and its controlled release properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2006, 38(1): 25-30.
- [18] DESAI K G, PARK H J. Effect of manufacturing parameters on the characteristics of vitamin C encapsulated tripolyphosphate-chitosan microspheres prepared by spray-drying[J]. Journal of Microencapsulation, 2006, 23(1): 91-103.
- [19] 中国营养学会. 中国居民膳食营养素参考摄入量[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 313.
- [20] 陈小明, 谭怡光, 李松青, 等. 维生素B₁₂-钼酸铵荧光光度法的研究与应用[J]. 分析化学, 1999, 27(8): 992.
- [21] BRUSCHI M L, CARDOSO M L C, LUCCHESI M B, et al. Gelatin microparticles containing propolis obtained by spray-drying technique: preparation and characterization[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2003, 264(1-2): 45-55.
- [22] LI D X, OH Y K, LIM S J, et al. Novel gelatin microcapsule with bioavailability enhancement of ibuprofen using spray-drying technique [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 355(1/2): 277-284.
- [23] ROSENBERG M, KOPELMAN I J, TALMON Y. A scanning electron microscopy study of microencapsulation[J]. Journal of Food Science, 1985, 50(1): 139-144.
- [24] BUMA T J, HENSTRA S. Particle structure of spray-dried milk products as observed by scanning electron microscope[J]. Netherlands Milk and Dairy Journal, 1971, 25: 75-80.
- [25] BUMA T J, HENSTRA S. Particle structure of spray-dried caseinate and spray dried lactose as observed by scanning electron microscope[J]. Netherlands Milk and Dairy Journal, 1971, 25: 278-283.
- [26] KALAB M. Scanning electron microscopy of dairy products: an overview [J]. Scanning Electron Microscopy, 1979, III: 261-272.