

文章编号:1673-1689(2006)06-0029-05

模糊数学在维生素 A 微胶囊工艺参数优化中的应用研究

谢岩黎^{1,2}, 周惠明¹, 钱海峰¹

(1. 江南大学 食品科学与安全教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036; 2. 河南科技学院 食品学院, 河南 新乡 453003)

摘要:应用喷雾干燥技术制备维生素 A 微胶囊,以进风温度、出风温度,第一次均质压力和第二次均质压力为自变量,以微胶囊化效率、产率、贮藏保留率为评价指标,利用模糊数学的理论和方法处理实验数据,以模糊综合评价值为目标函数对喷雾工艺参数进行优化,确定了最佳工艺参数。

关键词:维生素 A;微胶囊;喷雾干燥;工艺参数;模糊数学

中图分类号: TS 201

文献标识码: A

Study of Fuzzy Mathematics in Optimization for the Technics Parameter of Vitamin A Microcapsule

XIE Yan-li^{1,2}, ZHOU Hui-ming¹, QIAN Hai-feng¹

(1. Key Laboratory of Food Science and Safety, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2 School of Food Science and Technology, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: The optimum conditions for Vitamin A microcapsules preparation by spray drying were developed by fuzzy mathematics. In this study, Independent variable was air inlet temperature, air outlet temperature, the first time homogeneous pressure and the second homogeneous pressure. Evaluating index was microencapsulation efficiency, encapsulation yield and retention rate. Data was analyzed by using the theory and method of fuzzy mathematics. The technics parameter of spray-drying was optimized and the optimum parameters were obtained through fuzzy comprehensive evaluation.

Key words: vitamin A; microcapsule; spray-drying; technics parameter; fuzzy mathematics

微胶囊技术是用壁材包埋固体、液体或气体来保护心材免受不利环境因素影响,以此来提高产品的货架期和控制心材释放的一种技术^[1]。利用喷雾干燥技术把含有心材的溶液制备成具有一定流动性微胶囊粉末,其在食品工业中有广泛的应用^[2]。微胶囊的形成、表现形态和喷雾干燥过程密

切相关^[3],同时雾滴的物理组成也影响着微胶囊的表现形态^[4],因此良好的工艺直接影响着微胶囊的品质。微胶囊化的效率、产率和保留率是评价微胶囊品质的重要参数。因为评价涉及到多指标,为了合理地、客观地进行评价,作者用模糊数学的理论和方法处理实验数据,用模糊综合评价对微胶囊

收稿日期:2006-01-03; 修回日期:2006-03-01.

基金项目:国家“十五”重大科技攻关项目(2001BA501AO4B).

作者简介:谢岩黎(1971-),女,河南上蔡人,讲师,食品科学与工程博士研究生。

品质进行综合的评价,确定了维生素 A 微胶囊化的最佳工艺参数^[5];同时,也为模糊数学综合评价在微胶囊工艺研究和开发提供了新的思路。

1 材料和方法

1.1 实验材料和设备

维生素 A 油:购于北京世纪维他生物技术有限公司;变性淀粉:国民淀粉化学贸易(上海)有限公司提供;无水乙醚,异丙醇:均为分析纯。

QZ-5 高速离心喷雾干燥机:无锡市林洲干燥机厂产品;UV-2800 型紫外可见分光光度计:尤尼柯(上海)仪器有限公司产品;高压均质机 JHG-Q54-P60:上海张堰轻工机械厂产品;高速分散器 FA25:上海弗鲁克流体机械制造有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 维生素 A 微胶囊的工艺流程 壁材热熔(70 ℃)→流状加入心材(维生素 A 油)→高速分散(10 000 r/min, 1 min)高压均质乳化(均质温度为室温)→形成 O/W 型乳状液→喷雾干燥→维生素 A 微胶囊粉末^[6]。

1.2.2 微胶囊产率和效率测定 精确称量 0.1~0.5 g 微胶囊,加无水乙醚 25 mL,剧烈震荡 10 min,提取表面维生素 A,用 AACC 的紫外分光光度法方法测定表面维生素 A 的含量;精确称量 0.05~0.1 g 微胶囊的粉末,使微胶囊完全破壁后用乙醚萃取,用 AACC 紫外分光光度法测定总维生素 A 的含量;计算微胶囊的产率和效率^[7-9]。

1.2.3 微胶囊的贮藏稳定性 微胶囊的贮藏稳定性用保留率来评价。贮藏条件为 45 ℃,相对湿度(RH)为 60%,时间为 30 d^[8,10]。

1.3 实验设计

1.3.1 最陡爬坡实验 响应面拟合方程在考察的紧接邻域里才充分近似真实情形,因此要在逼近最佳指标后才能建立有效的响应面拟合方程。最陡爬坡法以实验值变化的梯度方向为爬坡方向,根据各因素效应值的大小确定变化步长,可快速、经济地逼近最佳值的区域。

1.3.2 响应曲面(Response surface methodology, RSM)实验设计 采用 Box-Behnken 设计实验,以进风温度(X_1)、出风温度(X_2)、第一次均质压力(X_3)和第二次均质压力(X_4)为自变量,以微胶囊化效率(Y_1)、产率(Y_2)和保留率(Y_3)为评价指标,对喷雾干燥制备维生素 A 微胶囊的工艺参数进行优化。

1.4 模糊综合评价体系的建立

1.4.1 评价指标集和对象集 以微胶囊化效率

(Y_1)、产率(Y_2)和保留率(Y_3)为评价指标集, $U=\{Y_1, Y_2, Y_3\}$ 。以中心组合实验的 N 组(本例为 27 组)试验为评价对象集, $D=\{d_1, d_2, \dots, d_{27}\}$ 。

1.4.2 隶属函数 建立评价指数 U 的每个子集(Y_1, Y_2, Y_3)的隶属函数,使根据隶属函数计算得到的隶属度值(极值标准化值)的大小与该指标在每一个子集的重要性相适应,隶属度 r_{nm} 被压缩在 $[0, 1]$ 闭区间内。

$$r_{nm} = \frac{(Y - Y'_{\min})}{(Y'_{\max} + Y'_{\min})}$$

$m = 1, 2, 3; n = 1, 2, \dots, 27$,由隶属度值构成模糊关系矩阵: $R = (r_{nm})_{mn}$

1.4.3 确定权数分配 权数分配集表示评价指标集上每一指标对综合评价指标的作用大小,即对各指标重要程度的衡量。在这里权重分配集为 A 可确定为:

$A = \{0.4/Y_1, 0.3/Y_2, 0.3/Y_3\}$,简写为 $A = \{0.4, 0.3, 0.3\}$

1.4.4 模糊综合评价值的计算 引入模糊子集 B ,称为评价集,它的模糊评价集 $B = \{b_1, b_2, \dots, b_n\}$,由模糊矩阵 R 与权数分配集 A 经模糊变换 $B = A \cdot R$,得到综合评价模糊子集 B 的隶属度 b_n ,即为模糊综合评价值。

1.4.5 统计分析 利用 SAS 8.1 统计分析系统(Statistic analysis system, SAS)软件包对实验数据作回归拟合,并对拟合方程作方差分析和显著性检验^[5]。

2 结果与讨论

2.1 最陡爬坡实验设计与结果

根据参考文献,以工艺影响最大的进口温度(X_1)(℃),出口温度(X_2)(℃),一次均质压力(X_3)(MPa),二次均质压力(X_4)(MPa)为因素,以效率(Y_1),产率(Y_2)和保留率(Y_3)为评价指标,最陡爬坡实验的结果如表 1 所示。

表 1 最陡爬坡实验设计与结果

Tab. 1 Experimental design of the steepest ascent and corresponding response

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3
1	175	75	20	20	93.13	95.53	85.61
2	180	80	25	25	96.26	95.06	88.38
3	185	85	30	30	97.65	94.31	88.92
4	190	90	35	35	92.75	93.17	86.17
5	195	95	40	40	92.58	92.35	85.01

计算最陡爬坡实验结果的综合评价价值,结果见表 2。

表 2 最陡爬坡实验的模糊综合评价价值

Tab. 2 Fuzzy comprehensive evaluation of the steepest ascent experimental

实验号	r_{1n}	r_{2n}	r_{3n}	b_n
1	0.108 481	1	0.153 453	0.389 428
2	0.725 838	0.852 201	0.861 893	0.804 563
3	1	0.616 352	1	0.884 906
4	0.033 531	0.257 862	0.296 675	0.179 773
5	0	0	0	0

2.2 Box-Behnken 实验设计与结果

以模糊综合评价最高的处理 3 为中心点进行响应面设计,实验水平和编码值见表 3,实验设计和结果见表 4,实验 1~24 是析因实验,25~27 是中心实验。其中析因点为自变量值在 X_1 、 X_2 、 X_3 所构成的三维顶点,零点为区域的中心点,零点实验重复 3 次,用与估计实验误差。

表 3 Box-Behnken 实验因素水平及其编码值

Tab. 3 Codes of factors and levels of Box-Behnken design

因素	水平		
	-1	0	1
X_1	180	185	190
X_2	80	85	90
X_3	25	30	35
X_4	25	30	35

表 4 Box-Behnken 实验水平和结果

Tab. 4 Experiment design and results of Box-Behnken

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	Y_1	Y_2	Y_3
1	-1	-1	0	0	94.51	95.22	91.36
2	-1	1	0	0	93.46	88.15	85.69
3	1	-1	0	0	94.11	93.33	89.06
4	1	1	0	0	91.05	85.32	85.31
5	0	0	-1	-1	92.13	93.26	87.05
6	0	0	-1	1	91.71	92.11	86.81
7	0	0	1	-1	95.06	95.35	89.66
8	0	0	1	1	90.58	92.21	88.78
9	-1	0	0	-1	96.55	95.25	89.36
10	-1	0	0	1	93.61	92.15	85.51
11	1	0	0	-1	92.26	92.68	88.36
12	1	0	0	1	91.18	91.54	87.15
13	0	-1	-1	0	92.56	94.65	86.69
14	0	-1	1	0	93.63	94.57	91.85
15	0	1	-1	0	89.52	88.01	85.18
16	0	1	1	0	93.6	90.79	86.61
17	-1	0	-1	0	93.51	93.26	88.35
18	-1	0	1	0	95.65	95.12	91.08
19	1	0	-1	0	92.31	93.11	86.59
20	1	0	1	0	93.28	93.95	88.09
21	0	-1	0	-1	96.19	95.68	91.18
22	0	-1	0	1	92.02	93.61	88.55
23	0	1	0	-1	91.35	89.38	85.38
24	0	1	0	1	91.13	87.55	85.01
25	0	0	0	0	95.71	94.63	92.52
26	0	0	0	0	96.13	95.12	90.53
27	0	0	0	0	95.68	93.35	91.36

表 5 评价指标的隶属度值和模糊综合评价

Tab. 5 Value of membership degree and fuzzy comprehensive evaluation of evaluating index

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	r_{1n}	r_{2n}	r_{3n}	b_n
1	-1	-1	0	0	0.709 815	0.955 598	0.848 202	0.825 066
2	-1	1	0	0	0.560 455	0.273 166	0.090 546	0.333 296
3	1	-1	0	0	0.652 916	0.773 166	0.539 281	0.654 901
4	1	1	0	0	0.217 639	0	0.039 947	0.099 039
5	0	0	-1	-1	0.371 266	0.766 409	0.271 638	0.459 921
6	0	0	-1	1	0.311 522	0.655 405	0.239 68	0.393 135
7	0	0	1	-1	0.788 051	0.968 147	0.619 174	0.791 417
8	0	0	1	1	0.150 782	0.665 058	0.501 997	0.410 43
9	-1	1	1	-1	1	0.958 494	0.579 228	0.861 317
10	-1	0	0	1	0.581 792	0.659 266	0.066 578	0.450 47
11	1	0	0	0	0.389 758	0.710 425	0.446 072	0.502 852

续表 5

实验号	X_1	X_2	X_3	X_4	r_{1n}	r_{2n}	r_{3n}	b_n
12	1	0	0	1	0.236 131	0.600 386	0.284 953	0.360 054
13	0	-1	-1	0	0.432 432	0.900 579	0.223 702	0.510 257
14	0	-1	1	0	0.584 637	0.892 857	0.910 786	0.774 948
15	0	1	-1	0	0	0.259 653	0.022 636	0.084 687
16	0	1	1	0	0.580 37	0.527 992	0.213 049	0.454 46
17	-1	0	-1	0	0.567 568	0.766 409	0.444 74	0.590 372
18	-1	0	1	0	0.871 977	0.945 946	0.808 256	0.875 051
19	1	0	1	0	0.396 871	0.751 931	0.210 386	0.447 443
20	1	0	1	0	0.534 851	0.833 012	0.410 12	0.586 88
21	0	-1	0	-1	0.948 791	1	0.821 571	0.925 988
22	0	-1	0	1	0.355 619	0.800 193	0.471 372	0.523 717
23	0	1	0	-1	0.260 313	0.391 892	0.049 268	0.236 473
24	0	1	0	1	0.229 018	0.215 251	0	0.156 183
25	0	0	0	0	0.880 512	0.898 649	1	0.921 799
26	0	0	0	0	0.940 256	0.945 946	0.735 02	0.880 392
27	0	0	0	0	0.876 245	0.775 097	0.845 539	0.836 689

2.3 综合评价值的计算

由模糊矩阵 R 与权重分配集 A 经模糊变换,作者采用 $M(.,+)$ 算子对 $B=A \cdot R$ 进行变换,得到模糊综合评价子集 B 的隶属 b_n ,即为模糊综合评价值(Y)。

由 SAS 8.1 对模糊综合评价值进行回归拟合,获得回归方程为:

$$Y = 0.879\ 633 - 0.107\ 042X_1 - 0.237\ 558X_2 + 0.117\ 283X_3 - 0.123\ 667X_4 - 0.129\ 308X_1^2 - 0.016\ 025X_1X_2 - 0.036\ 3X_1X_3 + 0.067X_1X_4 - 0.255\ 283X_2^2 + 0.026\ 3X_2X_3 + 0.080\ 5X_2X_4 - 0.155\ 296X_3^2 - 0.078\ 55X_3X_4 - 0.193\ 671X_4^2$$

由方差分析(表 6)可以看出该模型极显著($P < 0.01$),决定系数 $R^2 = 97.51\%$,表明模型与实际情况拟合很好,因此可以用于预测和优化维生素 A 微胶囊的最佳工艺参数。失拟项 $P = 0.357\ 787 > 0.05$ 由表 4 的回归方程的各项系数显著性检验可知,一次项、二次项、交互项(X_1X_4)、交互项(X_2X_4)、交互项(X_3X_4)对模糊综合评价的影响均显著,交互项(X_1X_2)、交互项(X_1X_3)、交互项(X_2X_3)作用不显著。

表 6 回归方程各因素的方差分析

Tab. 6 Analysis of variance of each factors of regression equation

Source	DF	SS	MS	F	Pr > F
X_1	1	0.137 495	0.137 495	38.606 37	0.000 1
X_2	1	0.677 208	0.677 208	190.148 9	0.000 1
X_3	1	0.165 065	0.165 065	46.347 45	0.000 1
X_4	1	0.183 521	0.183 521	51.529 82	0.000 1
X_1^2	1	0.089 177	0.089 177	25.039 39	0.000 307
X_1X_2	1	0.001 027	0.001 027	0.288 422	0.601 05
X_1X_3	1	0.005 271	0.005 271	1.479 944	0.247 17
X_1X_4	1	0.017 956	0.017 956	5.041 754	0.044 365
X_2^2	1	0.347 571	0.347 571	97.592 33	0.000 1
X_2X_3	1	0.002 767	0.002 767	0.776 861	0.395 414
X_2X_4	1	0.025 921	0.025 921	7.278 197	0.019 388
X_3^2	1	0.128 623	0.128 623	36.115 23	0.000 1
X_3X_4	1	0.024 68	0.024 68	6.929 859	0.021 876
X_4^2	1	0.200 045	0.200 045	56.169 33	0.000 1
Model	14	1.671 557	0.119 397	33.524 72	0.000 1
Lack of fit	10	0.039 116	0.003 912	2.159 958	0.357 748
Error	12	0.042 738	0.003 561		
Total	26	1.714 294			

2.4 综合评价值的响应面分析及等高线图

由回归方程得出响应曲面及其等高线显示,各因素之间对模糊综合评价值的影响有协同作用,且 X_2 、 X_4 对模糊综合评价值的影响较大,表现为曲线较陡,而 X_1 、 X_3 对模糊综合评价值的影响较小,表现为曲线较为平滑,等高线图可以直观地反映出两因素的交互作用的大小,圆形表示两因素交互作用不显著,而椭圆形则表示两因素的交互作用显著,可以得出 X_1X_4 、 X_2X_4 、 X_3X_4 的交互作用较强。

对回归方程求一阶偏导,得到 $X_1 = -0.6311$, $X_2 = -0.5188$, $X_3 = 0.5725$, $X_4 = -0.6523$ 。对编码值按 $X_j = (x_i - X_0) / \Delta X_j$ 进行回代,得到 $x_1 = 182\text{ }^\circ\text{C}$, $x_2 = 82\text{ }^\circ\text{C}$, $x_3 = 33\text{ MPa}$, $x_4 = 27\text{ MPa}$ 。

参考文献:

- [1] Bertolini A C, Siani A C, Grosso C. Stability of monoterpenes encapsulated in gum arabic by spray-drying[J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49 (2): 780-785.
- [2] Hogan S A, McNamee B F, O'Riordan E J. Properties of sodium caseinate as a stabilizing agent in the manufacture of spray-dried fat-filled powders[J]. *Irish J A F*, 1997, 36: 276-303.
- [3] Pedroza-Islas R, Vernon-Carter E J. Using biopolymer blends for shrimp feedstuff microencapsulation- I. Microcapsule particle size, morphology and microstructure[J]. *Food Res Int*, 1999, 32 (5): 367-374.
- [4] Ré M I. Microencapsulation by spray drying[J]. *Dry Technol*, 1998, 16: 1195-1236.
- [5] 贺仲雄. 模糊数学及其应用[M]. 天津:天津科学技术出版社, 1983.
- [6] Soottitantawat A, Yoshii H, Furuta T. Effect of water activity on the release characteristics and oxidative stability of D-Limonene encapsulated by spray drying[J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52 (5): 1269-1276.
- [7] AACC. Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists[M]. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, 2000.
- [8] 殷小梅, 许时婴. EPA、DHA 的微胶囊化: 壁材的筛选[J]. 食品与发酵工业, 2000, 26(1): 33-36.
- [9] McNamee B F, O'Riordan E D, O'Sullivan M. Emulsification and microencapsulation properties of gum arabic[J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46 (11): 4551-4555.
- [10] Diosady L L, Alberti J O, Venkatesh Mannar M. Microencapsulation for iodine stability in salt fortified with ferrous fumarate and potassium iodide[J]. *Food Res Int*, 2002, 35 (7): 335-642.

(责任编辑:朱明)

(上接第12页)

- [3] 活泼, 黄光荣, 张小晖, 等. 非水溶性茶叶蛋白降血脂作用的研究[J]. 茶叶科学, 2005, 25(2): 95-99.
- [4] 王洪新, 胡昌云. 茶叶蛋白质提取及初步纯化研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(12): 69-71, 73.
- [5] 中科院上海生物工程研究中心. 茶叶蛋白[J]. 技术与市场, 1999(10): 23.
- [6] 李燕, 蔡东联, 霞雪君, 等. 茶蛋白液预防辐射引起的突变效应[J]. 癌变畸变突变, 2001, 13(1): 32-36.
- [7] Bu-Abbas A, Clifford M N, Walker R, et al. Selective induction of rat hepatic CYP1 and CYP4 proteins and of peroxisomal proliferation by green tea[J]. *Carcinogenesis*, 1994, 11(15): 2575-2579.
- [8] 蔡东联, 梁华, 华苏, 等. 茶叶中的元素和蛋白质含量与茶叶质量的关系[J]. 中国公共卫生, 1994, 10(11): 516-518.
- [9] 吴树良. 茶饲料的巧用与效果[J]. 茶叶机械杂志, 2001(3): 37.
- [10] 佐野满昭. 茶添加到家禽饲料中的利用效果[J]. 农业新技术新方法译丛, 1996, 61(2): 32-33.
- [11] 张晓晖, 章克昌, 活泼, 等. 非水溶性茶蛋白的提取工艺研究[J]. 食品研究与开发, 2005, 26(3): 64-67.
- [12] 刘芳, 王遂. 酶法提取变性脱脂豆粕中蛋白质的研究[J]. 食品科学, 2004, 25(3): 89-92.
- [13] 陈均辉, 陶力, 李俊, 等. 生物化学实验(第三版)[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 63-64.

(责任编辑:秦和平)