

文章编号: 1673 1689(2010)05-0681-06

喷雾干燥法制备蛋氨酸微胶囊工艺的优化

牛化欣^{1,2}, 过世东^{*1}, 谢中国¹, 祝爱侠¹

(1. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122; 2. 内蒙古民族大学 动物科技学院, 通辽 028000)

摘要: 为了制备出在对虾配合饲料里能被对虾利用的微胶囊蛋氨酸, 选用明胶和海藻酸钠作微胶囊壁材, 对喷雾干燥法制备晶体蛋氨酸微胶囊的工艺优化进行了研究, 采用正交试验法确定了微胶囊的最佳配方和喷雾干燥的最佳工艺参数。结果表明, 晶体蛋氨酸微胶囊的优化配方: 壁材为海藻酸钠质量分数 1% 和明胶质量分数 1%、芯材为蛋氨酸质量分数 15%、进料温度 65℃; 喷雾干燥最佳工艺条件为: 进风温度 195℃、出风温度 80℃、进料速度 45 mL/min, 在此条件下, 晶体蛋氨酸微胶囊包埋率为 89.6%, 用扫描电镜(SEM)观察微胶囊表面光滑圆整无小孔, 形状规则, 无粘连现象。

关键词: 喷雾干燥; 晶体蛋氨酸; 微胶囊; 工艺参数; 优化

中图分类号: S 963.73

文献标识码: A

Optimization of Technology for Microencapsulation of Methionine by Spray-drying

NIU Huaxin^{1,2}, GUO Shidong^{*1}, YUAN Xinhua¹, XIE Zhongguo¹, ZHU Aixia¹

(1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Animal Science and Technology, Inner Mongolia University for the Nationalities, Tongliao 028000, China)

Abstract: In order to prepare microencapsulation methionine, which could be absorbed and utilized in shrimp feeds, the wall materials and the technology of embedding by spray-drying were studied in this manuscript. The method was confirmed, which used the alginate and gelatin as wall materials, the methionine powder as core material and spray drying technology. Results showed that the best parameters of the embedding of the microcapsule were that the 1% alginate and 1% gelatin, the methionine powder was 15%, the feed temperature was 65℃, the air inlet temperature was 195℃ and their outlet temperature was 80℃, the feed speed was 45 mL/min, and the embedding rate reached to 89.6%. Scanning Electron Microscopy (SEM) has been applied to the study on the surface superstructure of microencapsulated methionine, which was of regulation and uniformity, not conglutination.

Key words: spray-drying, crystalline methionine, microcapsulation, technology parameter, optimization

收稿日期: 2009-11-3

基金项目: 江苏科技厅项目(BA2007089)。

作者简介: 牛化欣(1978-), 男, 山东鄄城县人, 博士研究生, 主要从事水产动物饲料与营养研究。

Email: niuhuaxin@163.com

* 通信作者: 过世东(1953-), 男, 江苏无锡人, 教授, 博士生导师, 主要从事水产深加工和动物饲料工艺及营养研究。Email: guosd@jiangnan.edu.cn

蛋氨酸是动物合成动物机体蛋白必需的最重要的氨基酸之一,是蛋白质饲料的强化剂和弥补氨基酸平衡的营养性添加剂,由于蛋氨酸无法在动物体内合成,需从食物中摄入,因此将它加入饲料中,可以有效提高饲料蛋白质利用率而促进养殖动物生长。目前,在养殖动物日粮中添加晶体蛋氨酸已广泛应用,但是在反刍动物^[1]和某些种类的水产动物^[2]尤其是对虾类^[3]的日粮中直接添加晶体蛋氨酸没有良好的效果。因此,晶体氨基酸的微胶囊工艺、保护效果及其利用技术一直是国内外氨基酸营养性添加剂研究的热点。

微胶囊技术是用可以形成胶囊壁或膜的物质对固体、液体或气体等核心物质进行包埋和固化的技术^[4]。目前,国内外已经成功地利用流化床包被技术对瘤胃氨基酸^[5]和鱼类氨基酸包被^[6],但利用喷雾干燥法制备晶体蛋氨酸微胶囊的研究尚未见报道。喷雾干燥法^[7]是微胶囊化技术中一个成本较低、适用性广、工艺简单的方法,适用于大多数水溶性和油溶性组分的微胶囊化处理,该技术已被广泛应用于食品^[8-9]、制药^[10]和饲料^[11]等工业。

本试验着重探讨壁材种类、壁材配比、芯材和壁材比率、乳化液浓度、进料速度、进风温度和出风温度等因素对晶体蛋氨酸微胶囊化效率的影响,并采用正交法来分别确定了优化微胶囊配方和喷雾干燥工艺条件参数,以期制备出符合在对虾日粮中添加的微胶囊蛋氨酸作为营养性添加剂。

1 材料与 方法

1.1 材料与 试剂

DL-蛋氨酸,饲料级,质量分数 ≥98.5%,购自

无锡。大江集团;明胶、海藻酸钠均为化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与 设备

QZ5 高速离心喷雾干燥机:江苏锡山市林洲干燥机厂生产;FW100 型高速粉碎机:天津泰斯特仪器有限公司生产;NDL-旋转式粘度计:上海精密科学仪器有限公司生产;APV1000 型高压均质机:美国 APV 公司生产;高效液相色谱仪:Agilent 1100 产品;扫描电子显微镜(SEM)Quantar 200:荷兰 FEI 公司生产。

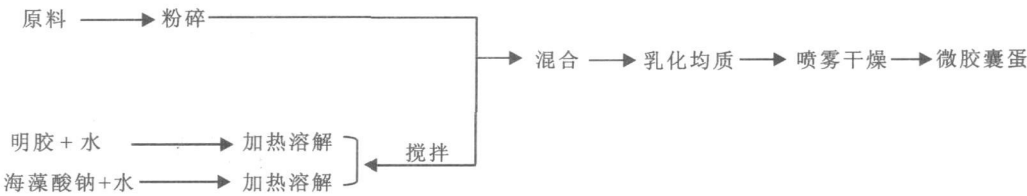
1.3 试 验 方 法

1.3.1 原料预处理 将晶体蛋氨酸用高速粉碎机粉碎成粉末(粒径<60 μm)。

1.3.2 微胶囊复合壁材配比 合理选择复合壁材的配比与能否取得理想的包埋效果和微胶囊产率有着直接的关系。微胶囊壁材应具有良好的溶解性、乳化能力和干燥特性。食品和饲料领域常用的壁材为无毒副作用,来源广。在实际生产应用中,可根据不同物质的特性、成本进行搭配使用。

根据微胶囊蛋氨酸产品的要求,本试验选择明胶和海藻酸钠为壁材。测定 1、2、3 g/dL 明胶复配 1 g/dL 海藻酸钠混合溶液在温度为 25、45、65 ℃的粘度变化,在其范围内选择适合进行喷雾干燥工艺的乳状液。

1.3.3 晶体蛋氨酸微胶囊制备 称取一定量的明胶和海藻酸钠溶入去离子水中搅拌,使完全溶解脱泡。再加入预处理好的晶体蛋氨酸,搅拌 30 min 后形成稳定的乳化液,将乳化液在 30 MPa 压力下均质一次,然后进行喷雾干燥,制得微胶囊晶体蛋氨酸。其制备工艺流程如下:



1.3.4 微胶囊配方正交试验设计 本试验根据晶体蛋氨酸的特性和其微胶囊化的预设效果以不同浓度明胶、1 g/dL 海藻酸钠为壁材(表 1)。将两者壁材复配,在喷雾压力为 0.4 MPa,进风口温度为 190 ℃,出风温度为 80 ℃的条件下,进行喷雾干燥,以微胶囊包埋率为考核指标,利用正交试验设计优化合适的壁材配比和芯材的添加量。

表 1 晶体蛋氨酸微胶囊配方正交试验表

Tab. 1 Factors and coded levels of the orthogonal experiments on microencapsulation formula

水 平	因 素		
	明胶 质量分数/%	蛋氨酸 质量分数/%	进料 温度/℃
1	1	5	25
2	2	15	45
3	3	25	65

1.3.5 晶体蛋氨酸微胶囊化工艺条件参数优化试验 微胶囊包埋效果不仅受芯材壁材的比例、芯材壁材占乳化液的比例和进料温度影响, 还受到喷雾干燥条件等因素的影响^[7]。因此本试验在单因素试验的基础上以影响微胶囊包埋效果为最重要的因素, 设计三因素三水平正交试验(表 2), 以确定晶体蛋氨酸微胶囊包埋的最佳工艺参数。

表 2 晶体蛋氨酸微胶囊工艺优化正交试验表
Tab. 2 The orthogonal experiments on microencapsulation technology parameter

水 平	因 素		
	进风温度 / °C	出风温度 / °C	进料速度 / mL/min
1	165	65	15
2	180	80	30
3	195	95	45

1.4 指标测定方法和晶体蛋氨酸微胶囊化的效果评定

1.4.1 粘度的测定 取一定量不同配比的乳化液, 分别在 25、45、65 °C 条件下通过粘度计测定其粘度。

1.4.2 乳化稳定性的测定 将晶体蛋氨酸粉末和壁材溶液在 30 MPa 压力下均质一次后, 即得乳状液。取 50 mL 乳化液置于 50 mL 具塞量筒中, 分别置于 25、45、65 °C 的恒温水浴中 2 h 读取游离水层的体积。计算公式如下:

乳化稳定性(%) = $\frac{\text{总乳化液量} - \text{游离水量}}{\text{总乳化液量}} \times 100\%$

1.4.3 微胶囊化效果 可用包埋率来衡量 其公式:

微胶囊包埋率(%) = $\frac{\text{微胶囊内蛋氨酸含量}}{\text{微胶囊总蛋氨酸含量}} \times 100\%$

取 5 g 微胶囊蛋氨酸产品置入盛有 50 mL 去离子水的烧杯中, 使表面晶体蛋氨酸溶于水, 再用滤纸把残液过滤掉, 然后把剩余的物质在 65 °C 烘干恒重, 此物质中的蛋氨酸含量即是微胶囊内蛋氨酸含量。

微胶囊内蛋氨酸和微胶囊总蛋氨酸含量的测定。两种样品各取约 70 mg 分别溶入两个 100 mL 的容量瓶, 定容; 再把容量瓶置入超声波洗涤器中破碎 30 min, 使微胶囊完全溶解; 然后用高效液相色谱仪测定蛋氨酸的含量。

1.5 微胶囊蛋氨酸表面结构观察

用导电双面胶将微胶囊粉末固定在金属样品平台上, 在真空中喷涂钨金后, 置于电子扫描显微镜中以 20 kV 电子束观察, 拍摄微胶囊颗粒的形貌照片, 观察其粒径的大小和表面微小结构。

2 结果与讨论

2.1 微胶囊复合壁材配比粘度值和乳化液稳定性

海藻酸钠是一类从褐藻的细胞壁中提取出来的多糖, 无毒、无刺激性, 有很好的生物相容性, 可以用作药物的粘合剂、增稠剂等, 在胃内的酸性环境(pH 0.9~1.5)中不溶解, 在肠道环境下溶解还可用作药物包覆及可控释放^[12]。而用海藻酸钠作为壁材, 将晶体蛋氨酸微胶囊化, 可减缓其在对虾胃内(pH 1.5)中的释放速度, 使晶体蛋氨酸和饲料蛋白质中的结合态氨基酸在肠道(pH 6.5)中实现同步吸收和利用。因此海藻酸钠可作为本试验的壁材之一。然而, 海藻酸钠溶液即使在低浓度时的粘度也较大, 为了使微胶囊包埋率效果更好, 应该搭配一种壁材。根据海藻酸钠特性, 选择明胶搭配作为复合壁材。

表 3 1%海藻酸钠和不同质量浓度明胶溶液配比的粘度和乳化稳定性变化
Tab. 3 Viscosity and stability of 1% sodium alginate and different level gelatin solution

温度/ ℃	明胶质量浓度/(g/ dL)											
	0 0	1 0	2 0	3 0	4 0	5 0	0 0	1 0	2 0	3 0	4 0	5 0
	粘度/ MPa• s						乳化液稳定性/ %					
25	247.5	295.6	366.5	734.9	1208.6	1664.0	81	89	92	93	94	95
45	152.5	203.6	271.0	529.6	874.5	1268.5	72	86	89	90	92	94
65	103.0	126.2	159.6	367.1	519.7	738.0	66	82	87	88	90	93

从表 3 看出明胶与海藻酸钠混合后, 粘度升高, 这说明明胶与海藻酸钠是相容的, 且有相互增

粘的作用。随着明胶浓度的增加, 溶胶体系粘度呈明显的上升趋势。且随着海藻酸钠浓度的上升, 其

粘度升高亦较快。这是由于海藻酸钠浓度上升,溶胶体系中海藻酸钠含量也增加,因而其负电荷含量也增多,故与其明胶结合的机会也增多,因而结合更紧密一些,从而粘度上升更快。

在一定温度范围内,海藻酸钠溶液随着温度的升高乳化液粘度和稳定性而下降。明胶和海藻酸钠混合溶胶体系的粘度也随着温度的升高而降低。因此在既保证壁材的成膜性好、乳化液稳定性高和包埋率高,又要保证在喷雾干燥加工工艺中顺利进行,必须选定在一定温度下具有符合要求粘度的乳化液。在 65 ℃条件下,3 g/ dL 明胶+ 1% 海藻酸钠

溶胶溶液的粘度为 367. 1 MPa· s。超过此粘度在喷雾干燥制备微胶囊时会出现乳化液进料不流畅、堵塞喷嘴和产生丝状产品等不良现象。因此本试验选择在 1 g/ dL 海藻酸钠溶液条件下复配明胶的质量分数为 1%、2%和 3%。

2 2 微胶囊蛋氨酸乳化液配比优化试验

在乳化温度为 65 ℃条件下均质乳化,进料温度为 65 ℃,进风温度 180 ℃、出风温度 80 ℃的条件下喷雾干燥,以包埋率为评价指标。晶体蛋氨酸微胶囊包埋正交试验结果见表 4、5。

表 4 微胶囊配方优化的正交试验结果
Tab. 4 Results of orthogonal experiment

试验号	A 明胶质量分数/ %	B 芯材/ %	C 进料温度/ ℃	D (空列)	包埋率/ %
1	1	1	1	1	72. 7
2	1	2	2	2	87. 5
3	1	3	3	3	86. 9
4	2	1	2	3	70. 4
5	2	2	3	1	88. 2
6	2	3	1	2	81. 7
7	3	1	3	2	66. 4
8	3	2	1	3	75. 9
9	3	3	2	1	78. 6
均值 1	82. 37	69. 83	76. 77	79. 83	
均值 2	80. 10	83. 87	78. 83	78. 53	
均值 3	73. 63	82. 40	80. 50	77. 73	
极差	8. 73.	14. 03	3. 73	2. 10	

表 5 微胶囊化配方优化正交试验结果方差分析
Tab. 5 Variance analysis of orthogonal experiment

因素	A 明胶 质量分数	B 蛋氨酸 质量分数	C 进料 温度	误差
偏差平方和	123 23	357 01	20 99	6 74
自由度	2	2	2	2
均方	61. 61	178 50	10 49	3 37
F 值	18 28	52 97	3 11	
P 值	0 051 9	0 018 5	0 243 1	

方差分析表明乳化液中芯材(蛋氨酸)质量分数对微胶囊包埋率有显著性影响($P < 0. 05$),而壁材明胶浓度和进料温度对微胶囊包埋率影响不显

著($P > 0. 05$)。由极差分析表明,影响因素的大小依次为蛋氨酸质量分数、明胶质量分数及进料温度。最佳组合为 $A_1 B_2 C_3$ 。即微胶囊化配方最佳组合为壁材为海藻酸钠质量分数 1%和明胶质量分数 1%、蛋氨酸质量分数 15%、进料温度 65 ℃。

2. 3 微胶囊蛋氨酸工艺参数的优化试验

根据 2. 2 优化的微胶囊配方,即海藻酸钠质量分数 1%和明胶质量分数 1%、蛋氨酸质量分数 15%、进料温度 65 ℃,在不同进风温度、出风温度和进料速度条件下进行喷雾干燥,以包埋率为评价指标。其微胶囊包埋率正交试验结果如 6、7。

表 6 微胶囊工艺优化的正交试验结果
Tab. 6 Results of orthogonal experiment

试验号	A 进风温度/ ℃	B 出风温度/ ℃	C 进料速度/ (mL/min)	D (空列)	包埋率/ %
1	1	1	1	1	85.6
2	1	2	2	2	89.8
3	1	3	3	3	77.5
4	2	1	2	3	81.2
5	2	2	3	1	84.7
6	2	3	1	2	68.6
7	3	1	3	2	71.3
8	3	2	1	3	72.9
9	3	3	2	1	66.5
均值 1	70.23	79.37	76.57	77.83	
均值 2	78.17	82.47	77.20	75.70	
均值 3	84.30	70.87	78.93	79.17	
极差	14.07	11.60	2.37	3.47	

表 7 微胶囊化工艺参数正交试验结果方差分析
Tab. 7 Variance analysis of orthogonal experiment

因素	A 明胶 质量分数/%	B 蛋氨酸 质量分数/%	C 进料 温度/℃	误差
偏差平方和	298.43	216.42	18.35	9.01
自由度	2	2	2	2
均方	149.21	108.21	9.17	4.50
F 值	16.27	11.80	0.49	
P 值	0.0579	0.0781	0.6707	

由方差分析表明进风温度、出风温度和进料速度对微胶囊包埋率影响不显著($P>0.05$)。由极差分析表明, 影响因素的大小依次为进风温度、出风温度及进料速度。最佳组合为 $A_3B_2C_3$ 。即微胶囊化工艺参数最佳组合为进风温度 195℃、出风温度 80℃及进料速度 45 mL/min。

2.4 微胶囊蛋氨酸最佳工艺组合验证

由 2.2 和 2.3 得微胶囊蛋氨酸最佳工艺组合, 即壁材为海藻酸钠质量分数 1% 和明胶质量分数 1%、芯材为蛋氨酸质量分数 15%、进料温度 65℃、进风温度 195℃、出风温度 80℃及进料速度 45 mL/min。在此条件下进行 3 次验证试验, 所得微胶囊包埋率分别为 90.4%, 88.85%, 89.63%, 与各正交试验所得结果基本一致, 因此确定为最佳工艺包埋条件。

2.5 微胶囊蛋氨酸 SEM 表面结构观察

用 SEM 观察粉末和微胶囊的超微结构可以得到工艺条件对产品质量影响的直接证据。从图 1 可以看出粉碎后的晶体蛋氨酸粒径在 0~60 μm, 大

小不均一, 粒型不规则, 多棱角不圆整度。从图 2 可看出在本试验最佳包埋条件下制得的微胶囊粒径约在 15~60 μm, 圆整度较好, 表面光滑无小孔, 形状规则, 无粘连现象。

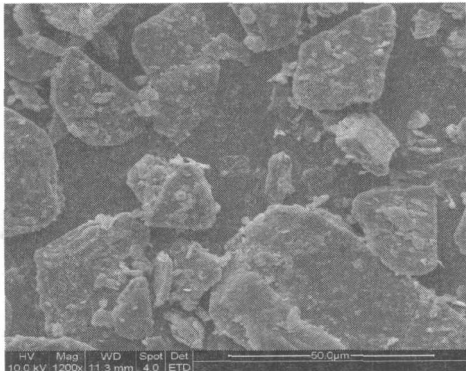


图 1 晶体蛋氨酸粉末的表面结构
Fig. 1 SEM photo of crystalline methionine

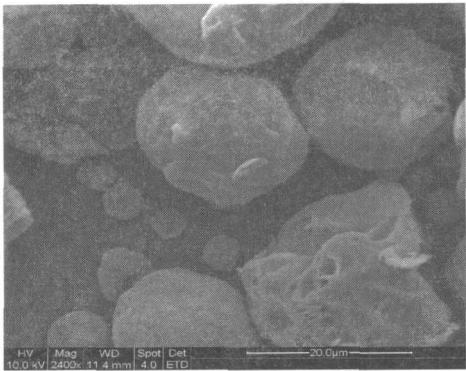


图 2 微胶囊蛋氨酸颗粒的表面结构
Fig. 2 SEM photos of microencapsulation methionine

3 结 语

通过两次正交试验确定微胶囊包埋最佳条件为:壁材海藻酸钠质量分数1%和明胶质量分数1%、芯材蛋氨酸质量分数15%、进料温度65℃、进风温度195℃、出风温度80℃及进料速度45 mL/

min。在此条件下包埋率为89.6%。最终的微胶囊产品经SEM观察颗粒外形较圆整,大小分布较均匀,表面光滑,表明对形状无规则的晶体蛋氨酸具有较好的包埋效果。对晶体蛋氨酸粉末微胶囊包埋处理后,防止快速在水中溶失,减缓对虾胃液吸收等方面取得了令人满意的结果,从而使蛋氨酸营养性添加剂在水产饲料中应用范围更加广泛。

参考文献(References):

- [1] Onodera R. Methionine and lysine metabolism in the rumen and the possible effects of their metabolites on the nutrition and physiology of ruminants[J]. **Amino Acids**, 1993, 5(2): 217–237.
- [2] Li P, Mai K, Trushenski J, et al. New developments in fish amino acid nutrition: towards functional and environmentally oriented aquafeeds[J]. **Amino Acids**, 2009, 37(1): 43–53.
- [3] Alam M S, Teshima S, Koshio S, et al. Effects of supplementation of coated crystalline amino acids on growth performance and body composition of juvenile kuruma shrimp *Marsupenaeus japonicus*. **Aquaculture Nutrition**, 2004, 10(5): 309–316.
- [4] Benita S. Microencapsulation: Methods and industrial application[M]. Marcel Dekker, Inc., 1996: 1–20.
- [5] 郭玉琴. 蛋氨酸和赖氨酸过瘤胃保护及其效果评价研究[D]. 中国农业科学院博士学位论文, 2006.
- [6] 朱选, 曹俊明, 许丰孟, 等. 饲料中添加赖氨酸及蛋氨酸对罗非鱼生长的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2009, 28(4): 466–473.
ZHU Xuan, CAO Jurr ming, XU E Feng meng, et al. Effect of lysine/methionine on tilapia (*Oreochromis niloticus*) growth[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2009, 28(4): 466–473. (in Chinese)
- [7] Adem G, Galle R, Odile C, et al. Applications of spray drying in microencapsulation of food ingredients: An overview [J]. **Food Research International**, 2007, 40(9): 1107–1121.
- [8] 曹龙奎, 李丽. 玉米黄色素的微胶囊化和稳定性研究[J]. 中国粮油学报, 2009, 24(7): 45–49.
CAO Long kui, Li Li. Microencapsulation and stability evaluation of maize yellow pigment[J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**, 2009, 24(7): 45–49. (in Chinese)
- [9] 朱卫红, 许时婴, 江波. 以改性淀粉为壁材制备微胶囊化薄荷油[J]. 食品与生物技术学报, 2006, 25(2): 60–65.
ZHU Wei hong, XU Shi ying, JIANG Bo. Preparation of microencapsulated mint oil using starch octenylsuccinate[J]. **Journal of Food Science and Biotechnology**, 2006, 25(2): 60–65. (in Chinese)
- [10] Gavini E, Mariani A, Rassu G, et al. Frontal polymerization as a new method for developing drug controlled release systems (DCRS) based on polyacrylamide[J]. **European Polymer Journal**, 2009, 45(3): 690–699.
- [11] Umurönal, Chris Langdon. Potential delivery of water soluble protein hydrolysates to marine suspension feeders by three different microbound particle types[J]. **Aquaculture**, 2009, 290(2): 174–178.
- [12] Cho N H, Seong S Y, Chun K H, et al. Novel mucosal immunization with polysaccharide protein conjugates entrapped in alginate microspheres[J]. **Journal of Controlled Release**, 1998, 53(1): 215–224.

(责任编辑: 杨萌)