

超声喷雾-冷冻干燥制备高汤微胶囊粉体工艺优化

郑旭¹, 薛佳¹, 张玉莹¹, 周政¹, 黄旭辉², 傅宝尚^{1,2}, 祁立波², 秦磊^{1,2}

(1. 大连工业大学 食品学院, 辽宁 大连 116034;

2. 大连工业大学 国家海洋食品工程技术研究中心, 辽宁 大连 116034)

摘要: 为开发新型高汤微胶囊粉体调味料, 设计搭建了用于高汤粉体加工的超声波喷雾-冷冻干燥实验装置。通过扫描电镜分析和粒度分析, 对雾化阶段进样体积流量、超声波功率、料液比、退火温度和时间等影响高汤微胶囊粉体包埋的 5 种因素进行了优化。以麦芽糊精为壁材, 对高汤中的风味物质、滋味物质等进行包埋, 经由超声波喷雾-冷冻干燥实验装置, 制成微胶囊粉体。结果表明, 通过对微胶囊粉体微观结构及粒度指标的分析, 确定在进样体积流量 3 mL/min、超声波功率 3 W、物料固形物浓度 5%, 退火时间 5 h, 退火温度为 -40 °C 时, 所得到的微胶囊粉体的形态和粒度最好, 粉体平均粒径 23.11 μm。

关键词: 高汤粉体; 超声; 喷雾-冷冻干燥; 微胶囊

中图分类号: TS254.1

文献标志码: A

文章编号: 1674-1404(2020)06-0406-06

Optimization of ultrasonic wave spray freeze-drying process for preparation of powder microcapsules

ZHENG Xu¹, XUE Jia¹, ZHANG Yuying¹, ZHOU Zheng¹, HUANG Xuhui^{1,2},
FU Baoshang^{1,2}, QI Libo^{1,2}, QIN Lei^{1,2}

(1. School of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;

2. National Engineering Research Center of Seafood, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: To develop a new type of soup microcapsule powder seasoning, an ultrasonic spray freeze drying experimental device for powder processin was designed and built. Five factors affecting the embedding of broth microcapsule powder, such as sample flow rate, ultrasonic power, material concentration, annealing temperature and time were optimized by SEM and particle size analysis. Maltodextrin was used as wall material, and the flavor substances and taste substances in the broth were embedded, then the microcapsule powder was prepared by ultrasonic spray freeze drying experiment device. The result showed that the best morphology and microcapsule particle size of 23.11 μm powder were obtained in the conditions as follow: the injection flow rate of 3 mL/min, the ultrasonic power of 3 W, the solid concentration of 5%, the annealing time of 5 h, and the annealing temperature of 40 °C.

Key words: broth powder; ultrasonic; spray-freeze drying; microcapsule

收稿日期: 2019-07-24.

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0400404).

作者简介: 周政(1997-), 男, 硕士研究生; 通信作者: 秦磊(1984-), 男, 高级实验师.

0 引言

天然高汤粉体调味料是以熬制的高汤汁为原料,采取抽出、分解、加热等工艺,或通过发酵、浓缩、干燥及造粒等方法来制造加工的一种调味料。因其富含呈味成分,例如氨基酸、核苷酸、糖、有机酸和保健成分牛磺酸等,能很好满足人们对调味料营养、健康、天然和多样的需求而日益受到人们的青睐^[1]。

高汤粉体加工过程中常加入包埋剂,包埋剂的作用是利用天然或人工合成的高分子材料为壁材,将均匀分散的固体、液体或气体包封在其中,形成微胶囊,有效保护芯材不受外界环境的影响,降低风味物质挥发。因此包埋剂常被运用于化工、生物医药、食品、化妆品等多个领域^[2]。麦芽糊精是食品领域的常见壁材^[3]。

超声波喷雾-冷冻干燥(ultrasonic spray-freeze drying)结合了喷雾干燥和真空冷冻干燥的优势,并在雾化阶段选择超声波雾化器,通过电子高频振动,雾化片的高频谐振,将液态物料雾化成细小的雾滴^[4]。Her等^[5]利用喷雾冷冻干燥技术制备香菇粉体。从粉末的总体荧光结果中观察到芳香族挥发性化合物的回收率为30.9%~82.9%。扫描电镜分析表明,制备的颗粒本质上是球形的,具有高度多孔表面,平均直径19.3 μm。Her等^[6]研究喷雾冷冻干燥的退火过程对乙酰氨基酚粉末的制备的影响,结果显示退火温度和时间分别在-40℃和7h时,可制备较好的对乙酰氨基酚粉末,直径为7.33 μm。

超声波喷雾-冷冻干燥既保留了冷冻干燥的低温特性,又增加了超声波的雾化作用,使得真空冷冻干燥的时长及成本大大缩小。将超声波喷雾-冷冻干燥用于制作高品质海鲜汤汁微胶囊粉体的方案尤为可行。鉴于目前关于超声波喷雾-冷冻干燥研究报道较少,因此超声波喷雾的具体技术参数以及后期冷冻干燥的条件仍需进一步探讨。本实验自主搭建了超声波喷雾-冷冻干燥装置,对海鲜汤汁生产工艺参数进行了优化,旨在为进一步工业化制备风味更优的海鲜汤汁微胶囊粉末提供理论性基础。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

传统方式熬制的佛跳墙调味高汤;食品级麦芽糊精,郑州特正商贸有限公司;无水乙醇,分析

纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司。

旋转蒸发器,上海亚荣生化仪器厂;高压均质机,上海申鹿均质机有限公司;DBT薄膜连续封口机,上海静安食品机械制造有限公司;电子鼻,Airsense公司。

1.2 方法

1.2.1 高汤微胶囊粉体加工

1.2.1.1 传统佛跳墙调味高汤的制备

以分别经焯水处理的猪筒骨、鸭肉、鸡爪、猪蹄、猪皮、猪腱肉为原辅料,添加黄酒、桂圆肉、陈皮、白胡椒粒、桂皮佐料进行熬制后得到传统佛跳墙调味高汤。装袋封口后于-80℃储存备用。

1.2.1.2 微胶囊制备

取100 mL高汤解冻,添加25%麦芽糊精作为包埋剂,混合均匀,趁热均质(压力60 MPa),以完成对高汤中风味物质、滋味物质等的包埋,再进行超声波喷雾冷冻干燥。

超声波喷雾冷冻干燥方法:在超声功率3.0 W、进料体积流量5 mL/min条件下进行喷雾,喷雾后,保温装置内的液氮将喷雾迅速固化为小液滴,并一同被转移至零下40℃的冰箱中,退火5 h。在干燥压力为1 kPa的真空冷冻干燥条件下进行干燥,冻干曲线设置为隔板温度-25℃维持30 h,升温至-15℃维持1 h,升温至-5℃维持1 h,升温至5℃维持1 h,最后升温至20℃维持10 h。干燥的微胶囊粉体在干燥环境下迅速转移至铝箔袋中,置于干燥器中储存,备用。

1.2.2 超声波喷雾冷冻干燥工艺优化

单因素试验:退火时间分别为3、5、7 h;退火温度分别为-20、-30、-40℃;超声波功率分别为2.0、2.5、3.0 W;进样体积流量分别为1、2、3、4、5 mL/min;料液比分别为5%、10%、15%。

1.2.3 指标测定

1.2.3.1 含水量

直接干燥法参考GB 5009.3—2016《食品中水分的测定》。

1.2.3.2 表观形态观察

应用冷场发射扫描电子显微镜(SU8010/PP3010T)对干燥颗粒的微观结构进行观察分析。在圆形样品台上贴上一层双面碳胶,将微胶囊粉体利用镊子轻轻粘在上面,吹去多余粉体,由于干燥粉体样品不导电,检测前将其贴于有导电胶的检测台上,接受喷金处理(喷金条件5 mA,120 s),样品表面形成约10 nm的金,使其可以接受导电检测,对显微镜呈现的图像进行观察、采集。

1.2.3.3 粒度测定

500nano XY 粒度粒形分析仪适合粒度在 $0.4\sim 2\,000\ \mu\text{m}$ 的颗粒。采用欧奇奥技术对样品进行真空均匀分离^[7]。取少量样品通过真空分散器均匀分布于载物台玻璃板上,从样品分散情况来看,样品粒度分布较宽,颗粒整体粒度比较小,在测试时,选择 9 倍测试。

1.2.3.4 电子鼻分析

取 3 种干燥工艺的复水样品 2 mL 放入 20 mL 顶空瓶中,加盖密封,于 $50\ ^\circ\text{C}$ 的恒温箱中预热 10 min。使用连接针的特氟隆管将顶空气体吸入传感器室,并使用 $400\ \text{mL}/\text{min}$ 洁净空气作为载气。响应数据以 1 s 间隔获得,测定时间为 100 s,测定后使用空气清洗探头的时间为 40 s。每个传感器的最大电阻变化用于数据分析。

1.3 数据分析

采用 Microsoft Excel 2010 软件绘制曲线图。

2 结果与讨论

2.1 超声波喷雾-冷冻干燥装置的搭建

图 1 为自主搭建的超声喷雾-冷冻干燥装置的示意图,液料在输送泵的带动下通过液管传输至超声波喷头处。喷头处的雾化器是得到初始液滴的关键部件,喷嘴能够优化液滴及颗粒的分布^[8]。表 1 为常见雾化器,对于喷雾-冷冻干燥,最好的雾化器是能够生成单分散性颗粒的雾化器^[9],因此本实验选择超声雾化器。本研究选择的冷介质为液氮,料液和液氮之间温差巨大,传热速率非常高,剧烈雾化的液滴强烈冲击低温冷介质立即固化,使小液滴在瞬间毫秒级凝固,形成悬浮的冻结颗粒^[10]。冻结颗粒的形态决定最终颗粒的形态。在磁力搅拌作用下进行连续喷雾,数字超声波控制器通过高频信号线将超声波功率传递给超声波喷头。老化后,通过冷冻干燥机对这些冻结颗粒进行干燥。

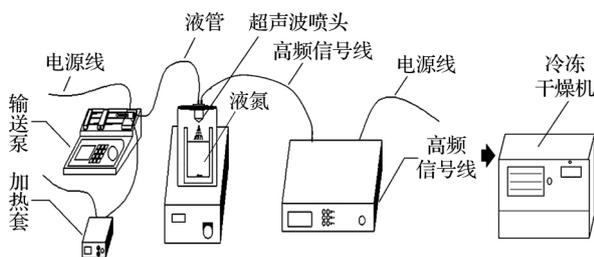


图 1 超声喷雾-冷冻干燥装置

Fig. 1 The ultrasonic spray-freeze drying device

表 1 常用雾化器及产生颗粒尺寸

Tab. 1 Common nebulizer and particle size

类型	颗粒尺寸/ μm
四流体雾化器 ^[9]	<10
二流体雾化器 ^[10]	$20\sim 300$
超声雾化器 ^[11]	$1\sim 5$
静电式雾化器 ^[12]	$0.004\sim 4\,000$

此外,由于高汤本身特性,在室温存放一定时间后,高汤呈现冻状、不流动状态,故利用超声喷雾-冷冻干燥对高汤进行喷雾时,在输送泵的注射头部安装加热套,加热温度为 $40\ ^\circ\text{C}$,保持高汤在喷雾时的均匀的液体状态,使之能够连续喷雾。

2.2 工艺优化

2.2.1 水分含量测定

经测定,调味高汤水分质量分数为 $(94.92\pm 0.07)\%$,水分含量较高,流动性较强,由此判断此调味高汤适合利用超声喷雾-冷冻干燥装置进行研究。

2.2.2 包埋剂对调味高汤粉体形态的影响

为提高高汤粉品质,向高汤中加入 25% 麦芽糊精后,利用麦芽糊精的包埋特性,均质以实现风味物质、滋味物质等的充分包埋,并与未包埋高汤粉进行了扫描电镜的比较,如图 2 所示。当调味高汤粉体未经包埋处理直接利用超声波喷雾-

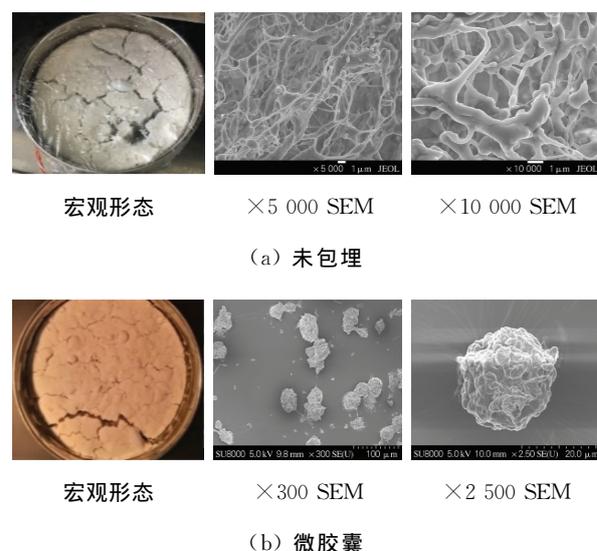


图 2 超声喷雾-冷冻干燥制备调味汤汁粉体微胶囊的宏观形态和扫描电镜结果

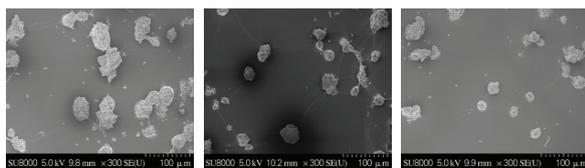
Fig. 2 Macroscopic morphology and SEM of broth powder microcapsule produced by ultrasonic spray-freeze drying without or with microcapsule embedding

冷冻干燥时,干燥后的样品粉体状态呈现海绵状、无流动性、易潮解。未经包埋的样品经超声喷雾-冷冻干燥后微观结构呈现无规则网状结构,粉体之间粘连堆积,粉体没有呈现球型颗粒状。而当调味高汤粉体通过包埋处理后再进行超声波喷雾-冷冻干燥,得到的微胶囊调味高汤粉体的宏观状态为粉状,肉眼可观察到其具有良好的流动性和分散性。在扫描电镜下进行放大观察,均可以看到调味高汤微胶囊呈现规则的球型颗粒状态。对比包埋与未包埋样品,可以清晰地发现未加入包埋剂的粉体颗粒的形态呈混乱的棉絮状,加入包埋剂麦芽糊精后颗粒呈稳定的球状,这是因为麦芽糊精作为壁材对高汤中的各种成分进行了包覆,形成了一种具有半透性或密封囊膜的微胶囊^[13],有利于风味物质的保持和缓释。由此可见,包埋剂的加入主要是为了提高粉体结构的稳定性和溶解性,进而提高高汤调味粉的品质^[14]。

2.2.3 超声喷雾冷冻干燥工艺优化

2.2.3.1 超声功率对调味高汤微胶囊化的影响

超声波的空化作用、机械作用等能够使液滴更加分散均匀,有利于微胶囊的形成^[15]。如图3所示,在同等放大倍数下,随着超声功率的增大,粉体颗粒变得更小、更细,雾化也越为激烈。超声波功率可表示为单位时间内所含超声能量的大小^[16],超声功率越大,作用于物料的能量就越大,随着超声波功率的继续增大,其对物料的空化效应、机械效应和热效应将逐渐增强,越能促进其分散,从而得到的颗粒越小、越细。但功率过大又容易导致喷雾后的物料过细而无法形成胶囊形态^[17],同时功率过大也会造成超声波仪器本身的负担,并会提高生产成本。本研究中可以发现,超声功率在2~3 W均能形成稳定的颗粒状胶囊,且颗粒形态良好能够满足产品需求。



(a) $P=2.0\text{ W}$ (b) $P=2.5\text{ W}$ (c) $P=3.0\text{ W}$

图3 不同超声喷雾功率下扫描电镜结果

Fig. 3 SEM results at different ultrasonic spray power

2.2.3.2 进样体积流量对调味高汤微胶囊化的影响

超声喷雾过程中样品的体积流量直接影响了

超声波对样品的作用效果,最终导致高汤调味品的品质。随着超声波喷雾进样体积流量的增加,雾化越为激烈,喷雾范围越分散,形成的微胶囊颗粒也随进样体积流量增加而变大。当进样体积流量增加至6 mL/min时,肉眼可明显观察到由于喷雾范围较大,物料出现明显粘壁的现象,造成物料的浪费,因此本研究选择最大进样体积流量优化至5 mL/min^[18]。

如表2所示,进样体积流量分别为2和3 mL/min的微胶囊颗粒的粒度分布结果无明显变化,当进样体积流量增大至4~5 mL/min时,颗粒粒度逐渐增大。若提供相同的能量,那么形成颗粒的粒径会随着进料速率的增大而增大^[19]。粒度越小,溶解速率越快^[20],3 mL/min的喷雾功率得到的粒度最小。根据喷雾状态、微观结构以及粒度分布确定选择超声喷雾功率为3 mL/min。

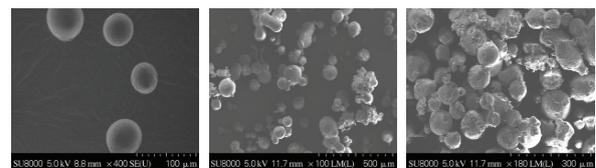
表2 不同进样体积流量下微胶囊粉体的粒度分布

Tab. 2 Particle size distribution of powders at different flow rates

进样体积流量/(mL·min ⁻¹)	粒度/ μm
2	24.56
3	23.11
4	41.53
5	75.22

2.2.3.3 料液比对调味高汤微胶囊化的影响

图4为不同料液比在超声功率为3 W、进样体积流量3 mL/min下的微胶囊粉体颗粒的扫描电镜结果。由图可知,随料液比的增大,黏度逐渐增大,粒子间团聚越严重,颗粒表面褶皱越明显。雾化的结果受料液比的影响,通过对不同质量分数溶液冻干粉体进行研究发现,颗粒的密度以及粒径会随着料液比的增大而增大^[21],与图4的结果一致。由图4可以看出,当料液比为5%时,超



(a) 料液比 5% (b) 料液比 10% (c) 料液比 15%

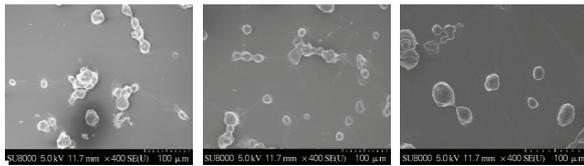
图4 不同料液比下微胶囊粉体颗粒的扫描电镜结果

Fig. 4 SEM results at different liquid material concentration

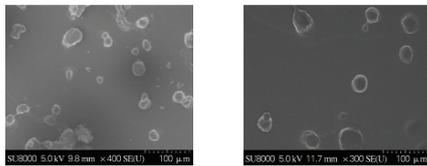
声波喷雾冷冻干燥高汤调味粉的颗粒光滑,分散性好,品质较佳。

2.2.3.4 退火时间和温度对调味高汤微胶囊化的影响

图 5 为超声功率 3 W、进样体积流量 5 mL/min 不同退火条件下微胶囊粉体粒度分布情况。从图中可以看出,图 5(c)和 5(e)形成的高汤微胶囊颗粒表面更为光滑和分散,但颗粒较大,而 5(a)、5(b)和 5(d)所获得的高汤微胶囊颗粒较小,但容易出现聚集现象。这可能是不同的温度和时间下冰晶的产生形状不同,导致干燥后形成的孔隙大小不同,从而使干燥后的高汤微胶囊颗粒表面形态不同。



(a) -40 °C, 3 h (b) -40 °C, 5 h (c) -40 °C, 7 h



(d) -20 °C, 5 h (e) -30 °C, 5 h

图 5 不同退火条件下制得的微胶囊粉体颗粒的扫描电镜结果

Fig. 5 SEM results at different annealing conditions

如表 3 所示,在退火温度为 -40 °C 时,退火 5 h 的粒度最小,7 h 次之,退火时间为 3 h 的粒度显示最大。由此可见退火时间和温度对退火结果有很大的影响。一般情况下,随退火时间的延长,颗粒越小,但是退火时间不宜太长,否则会影响整个冷冻干燥过程的经济性^[22]。所以最佳得退火

表 3 不同退火温度和时间下微胶囊粉体的粒度分布

Tab. 3 Particle size distribution of powder at different annealing time and temperature

序号	$\theta/^\circ\text{C}$	t/h	粒度/ μm
5(a)	-40	3	51.44
5(b)	-40	5	37.00
5(c)	-40	7	42.58
5(d)	-20	5	41.74
5(e)	-30	5	56.73

时间为 5 h。退火温度对颗粒有很大影响。优化退火温度,对比调味高汤在 -20、-30 和 -40 °C 退火温度下喷雾冷冻干燥微胶囊粉体。由图 5 可知,在所有退火温度下获得的微胶囊粉末均具有球形表面。对比表 3 的不同退火温度下冷冻干燥微胶囊粉体粒度,确定最佳退火温度为 -40 °C。

2.2.4 干燥方式

如图 6 所示,将 3 种不同干燥方式干燥后的高汤调味粉的电子鼻风味轮廓与未干燥的调味高汤对比,可以明显发现经干燥后的高汤,除了传感器 W3S 和 W6S 原本响应就很低外,其他 8 个传感器的响应均有大幅降低,这表明干燥过程会造成高汤风味的风味损失。将超声喷雾-冷冻干燥高汤调味粉的电子鼻风味轮廓与其他喷雾干燥方式进行对比发现,超声喷雾-冷冻干燥高汤调味粉和冷冻干燥高汤调味粉后的电子鼻传感器响应强度较大,表明了超声波喷雾-冷冻干燥高汤调味粉和冷冻干燥高汤调味粉在食用过程中更有利于香味的释放和保真。

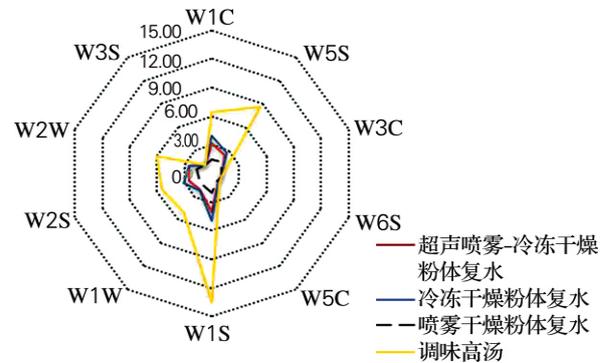


图 6 不同干燥方式的汤粉及原汤电子鼻的对比

Fig. 6 Comparisons of electronic nose of raw soup and soup powder by different drying ways

3 结 论

本实验自主搭建了超声喷雾-冷冻干燥装置,此装置结合了喷雾干燥和真空冷冻干燥的优势,利用超声喷雾增加物料表面积,缩短生产周期,增加经济效益,并利用真空冷冻干燥的高保真效果,达到了制作高品质高汤粉体的目的。确定在进样体积流量 3 mL/min、超声功率 3 W、料液比 5%、退火温度 -40 °C、退火时间 5 h 时,所获得的粉体形态和粒度最好,平均粒径 23.11 μm ,质量均一,能耗较低。本实验设计的干燥装置,优化了工艺,相比常规干燥工艺,以低成本、低周期获得了较高品质、复水后风味保留较好的高汤微胶

囊粉体。

参考文献:

- [1] 霍奕璇. 海鲜调味品的研究进展[J]. 中国调味品, 2015, 40(9): 121-124.
- [2] 刘野, 苏柯冉, 宋焕禄. 香糟卤气味模拟物微胶囊包埋条件的优化[J]. 食品工业科技, 2017, 38(8): 191-196.
- [3] 崔海辉, 谌迪, 张子睿, 等. 鸡肉香味料微胶囊包埋技术[J]. 浙江农业科学, 2019, 60(6): 982-985.
- [4] 杜祯, 郑颖, 黎畅明, 等. 喷雾冷冻干燥技术进展及其在药剂学中的应用[J]. 中国药学杂志, 2009, 44(10): 724-727.
- [5] HER J, KIM M S, KIM M K, et al. Development of a spray freeze-drying method for preparation of volatile shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) powder[J]. Food Science and Technology, 2015, 50(10): 2222-2228.
- [6] HER J Y, LEE K G. Effect of the solvent composition and annealing process on the preparation of spray freeze-dried acetaminophen powder[J]. Drying Technology, 2016, 35(5): 625-630.
- [7] ROGERS S, WU W D, SAUNDERS J, et al. Characteristics of milk powders produced by spray freeze drying[J]. Drying Technology, 2008, 26(4): 404-412.
- [8] XU J H, LI S W, TAN J, et al. Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device[J]. Aiche Journal, 2006, 52(9): 3005-3010.
- [9] ROSELL-LLOMPART J, MORA J F D L. Generation of monodisperse droplets 0.3 to 4 μm in diameter from electrified cone-jets of highly conducting and viscous liquids[J]. Journal of Aerosol Science, 1994, 25(6): 1093-1119.
- [10] HOTTOT A, VESSOT S, ANDRIEU J. Freeze drying of pharmaceuticals in vials: Influence of freezing protocol and sample configuration on ice morphology and freeze-dried cake texture[J]. Chemical Engineering and Processing Process Intensification, 2007, 46(7): 666-674.
- [11] NIWA T, SHIMABARA H, KONDO M, et al. Design of porous microparticles with single-micron size by novel spray freeze-drying technique using four-fluid nozzle[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2009, 382(1): 88-97.
- [12] MASCHKE A, BECKER C, EYRICH D, et al. Development of a spray congealing process for the preparation of insulin-loaded lipid microparticles and characterization thereof[J]. European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2007, 65(2): 175-187.
- [13] 杨小兰, 袁娅, 谭玉荣, 等. 纳米微胶囊技术在功能食品中的应用研究进展[J]. 食品科学, 2013, 34(21): 359-368.
- [14] 李本刚, 张黎明. 直链淀粉包结络合作用[J]. 化学进展, 2010, 22(6): 1161-1168.
- [15] 杨菊芳, 周正, 吴昊, 等. 超声波强化真空冷冻干燥酸奶中水分蒸发的研究[J]. 食品科学技术学报, 2014, 32(1): 53-58.
- [16] 宋国胜, 胡松青, 李琳. 超声波技术在食品科学中的应用与研究[J]. 现代食品科技, 2008, 24(6): 609-612.
- [17] 曾丽芬. 超声波在食品干燥中的应用[J]. 广东化工, 2008, 35(2): 49-51.
- [18] 王静, 韩涛, 李丽萍. 超声波的生物效应及其在食品工业中的应用[J]. 北京农学院学报, 2006, 21(1): 67-75.
- [19] 李茂, 白晓, 李远, 等. 氧化铝颗粒的溶解控制机制及其临界特征[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 455-464.
- [20] 黄梅华, 吴儒华, 何全光, 杨泉光, 潘鸿, 张娥珍, 黄瑞斌, 杨海娟, 张洪, 潘子来. 不同粒径金花茶花粉体物理特性[J]. 食品科学, 2018, 39(3): 76-82.
- [21] 耿县如. 喷雾冷冻干燥(SFD)颗粒冻结过程的数值模拟[D]. 天津: 天津科技大学, 2012.
- [22] HER J Y, LEE K G. Effect of the solvent composition and annealing process on the preparation of spray freeze-dried acetaminophen powder[J]. Drying Technology, 2016, 35(5): 625-630.

(责任编辑: 郝淼闻)