

骨素酶解液喷雾干燥工艺的响应面法优化

张 崧, 王 卫, 欧全文, 黄 梅

(成都大学肉类加工四川省重点实验室, 四川成都 610106)

摘要: 为了降低半固态骨素类香精香料的贮运成本, 延长产品保藏期, 以骨素酶解液为原料, 在单因素实验基础上, 采用响应面法优化了骨素酶解液的喷雾干燥工艺。以风速、进料量、进风温度为影响因素, 骨素酶解液的 L 值、a 值、b 值及风味、色泽为优化指标。拟合结果发现, 风速、进料量、进风温度与骨素酶解液的 b 值及风味间存在显著相关性 ($p < 0.05$), 验证实验结果表明, 所得模型具有一定可靠性。在拟合基础上, 对骨素酶解液的喷雾干燥工艺进行了限值优化, 结果表明, 风速 86.63m/s, 进料量 60.00mL/min, 进风温度 118.93℃ 为骨素酶解液的最优喷雾干燥工艺。此时骨素酶解液的风味得到了较好保留, 色泽破坏较少。

关键词: 骨素, 喷雾干燥, 酶解, 木瓜蛋白酶

Optimization of spray drying process of bone extract hydrolysate liquid by response surface methodology

ZHANG Yin, WANG Wei, OU Quan-wen, HUANG Mei

(Chengdu University, Key Laboratory of Meat Processing of Sichuan, Chengdu 610106, China)

Abstract: In order to reduce transportation cost of semi-solid bone extract flavor spices, and extend its storage time, the bone extract hydrolysate liquid (BEHL) was taken as raw material, based on single factor experiments, response surface method was adopted to analyze spray drying process for BEHL. Wind speed, feeding rate, temperature of inlet air as factors, L value, a value, b value and flavor, color of BEHL as an optimization index. The fitting results indicated that there was a significant ($p < 0.05$) relationship between wind speed, feed rate, temperature of inlet air and b value or flavor of BEHL. The results of confirm test suggested that the models had a certain reliability. Based on the fitting models, target optimization of BEHL was performed, the results showed that the optimized process for BEHL was wind speed 86.63m/s, feed rate 60mL/min, temperature of inlet air 118.93℃. Under this process, the dried powder of BEHL contained most flavor of BEHL, its color had less damage.

Key words: bone extract; spray dry process; hydrolysis; papain

中图分类号: TS251.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2013)09-0233-05

骨素是畜禽骨经高压蒸煮、过滤等工序制得的畜禽骨提取物, 常用于制备肉味香精香料, 但风味较差。为了提高其呈味效果, 常采用酶法改良, 并经干燥处理以获得最终的肉味香精香料^[1]。干燥工艺对产品的营养、色香味有很大影响, 如果选择不当, 不仅会影响产品品质, 而且还会增加生产成本^[2-3]。常用的液态食品干燥技术有喷雾干燥、冷冻干燥、微波干燥等, 其中以喷雾干燥应用最为广泛^[4-5]。这主要是因为喷雾干燥具有设备简单、操作成本低、处理量大的优点, 适合大规模连续化生产^[6-7]。因此, 国内外对喷雾干燥技术的应用研究较多。如固体饮料^[8]、果蔬粉^[9]、球藻粉^[10]等产品的喷雾干燥, 功能性因子的微胶囊化处理^[11], 以及甜玉米酶解液的喷雾干燥等^[12]。骨素类香精香料具有广阔的市场前

景, 不仅在国内众多知名食品企业广泛使用, 而且在日本、东南亚及西方国家均有很大的消费量。但是, 目前市场上销售的骨素类香精香料多以半固态形式流通。这既不利于产品运输, 也不利于产品的长期保藏。为了降低产品贮运成本, 延长保藏期, 本文探讨了喷雾干燥技术在固态的粉状骨素类香精香料制备中的应用。以骨素酶法改良的酶解液为样品, 采用响应面法探讨了骨素酶解液的喷雾干燥工艺, 以期建立合理、高效的骨素酶解液喷雾干燥工艺, 避免其中的有效物质在干燥过程中过分挥发, 甚至变性, 为工业化生产固态的粉状骨素类香精香料产品提供技术借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

木瓜蛋白酶 购于北京奥博星生物技术有限责任公司, 酶活 50 万 U/g; 柠檬酸与磷酸氢二钠 均为分析纯。

SHA-CA 水浴恒温振荡器 金坛市金南仪器制造有限公司; YC-015 实验型喷雾干燥机 上海雅程

收稿日期: 2012-09-27

作者简介: 张崧(1981-), 男, 副教授, 博士, 主要从事畜产品加工研究。

基金项目: 现代新技术改造传统肉类加工及副产利用研究与应用(2011GA810017); 山羊现代产业链关键技术集成研究与产业化示范(10ZC1292-4)。

仪器设备有限公司;PHS-2F 雷磁 pH 计 上海精科实业有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 骨素提取 将清洗干净的猪骨,经破碎机破碎成块,然后加入到提取罐进行高温高压(0.1MPa, 121℃)煮制提取 4h,将提取液过滤、静置后采用油水分离机分离得到骨素。

1.2.2 酶解条件^[13] 固定料液比 1:10(g/mL),用磷酸盐缓冲调节 pH4,添加 8750U/g 木瓜蛋白酶,置于 SHA-CA 水浴锅,在温度 60℃ 下酶解时间 5h。酶解后取上清液,用 TGL-16G 离心机在 4000r/min 下离心 5min,所得上清液用于喷雾干燥。

1.2.3 色度的分析 利用计算机视觉技术获取干燥后样品的真彩色图片^[14],通过 MATLAB 编程计算出图像的 RGB 色空间,再将其转换为 L、a、b 色空间。将干燥后样品的 L、a、b 值与酶解液的 L、a、b 相比较,以样品的 L、a、b 是否接近酶解液的 L、a、b 判断喷雾干燥对酶解液品质的影响。样品的 L、a、b 越接近酶解液的 L、a、b,说明喷雾干燥过程引起的酶解液变性程度越小。L 值表示样品的亮度,a 值表示绿色(-a)到红色(+a),b 值表示蓝色(-b)到黄色(+b)。

1.2.4 感官评分 由经过培训的 15 名感官评价员组成感官评定小组,分别对骨素酶解液喷雾干燥粉的香气和颜色进行感官评价,并按照表 1 对干粉的香气和颜色打分^[15]。

表 1 骨素酶解液喷雾干燥粉的感官评分标准

Table 1 Sensory analysis standard of spray dried powder of bone extract hydrolysate liquid

项目	评分标准	得分(分)
香气	肉香味非常明显	5
	肉香味明显	4
	肉香味较明显	3
	稍有肉香味,无不良气味	2
	没有香味,但有不良气味	1
颜色	粉末颜色为深黄色	4
	粉末颜色为黄色	3
	粉末颜色为淡黄色	2
	粉末颜色为白色和焦黄的	1

1.2.5 单因素实验 对影响喷雾干燥效果的 3 个主要因素(风速、进料量及进风温度)分别作单因素实验,以确定各因素对喷雾干燥效果有重要影响的区域,以便进行响应面实验方案设计。单因素设计方案见表 2。

表 2 单因素实验因素水平

Table 2 Experiment design for single factor experiments

因素	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
风速(m/s)	30	50	70	80
进料量(mL/min)	45	50	60	70
进风温度(℃)	150	200	250	300

1.2.6 响应面设计 采用 3 因素、5 中心、5 响应、15 次实验的 Hartley 法设计实验,对酶解液喷雾干燥工艺条件进行分析和优化。响应面因素编码及因素水

平见表 3。

表 3 响应面因素编码及因素水平

Table 3 Coded level of experiment factors of response surface

编码	风速 (FJ, m/s)	进料量 (B, mL/min)	进风温度 (JF, ℃)
-1.41	41.37	31.72	119
-1.00	48.00	40.00	150
0.00	64.00	60.00	225
1.00	80.00	80.00	300
1.41	86.63	88.28	331

1.2.7 数据处理与分析 利用 EXCEL 2003 对数据进行统计分析,并绘图。利用 SAS 9.0 进行响应面实验方案设计,并对实验结果进行拟合优化。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 风速对喷雾干燥效果的影响 样品在喷雾干燥过程中变质的主要特征之一是变色^[16]。为了确保骨素酶解液在喷雾干燥过程中较少变质,本文以酶解液的色度为对照,将干燥后酶解液干粉的色泽与对照是否相近作为判断喷雾干燥工艺有效性的依据。

在进料量 45mL/min,进风温度 150℃ 时,风速对酶解液喷雾干燥粉色度(L、a、b)的影响见图 1。图 1 显示,与风速 30、50、70、80m/s 相比,对照的 L 值、b 值与图中风速 50、70m/s 时所得干粉的 L 值、b 值相近。计算 L 值、b 值的相对误差,得出相对于对照样品,风速 50、70m/s 时 L 值的相对误差分别为 2.47%、16.07%;风速 50、70m/s 时 b 值的相对误差分别为 8.67%、72.74%。因此,风速为 50m/s 时所得干粉的 L 值、b 值与对照最接近。图 1 中风速为 50m/s 时样品的 a 值虽然与对照相差较大,但是由于酶解液的颜色偏黄色,所以 a 值并非影响样品色度的关键值,忽略不计。因此,最终选择 30~70m/s 作为响应面实验设计时风速的变化范围。

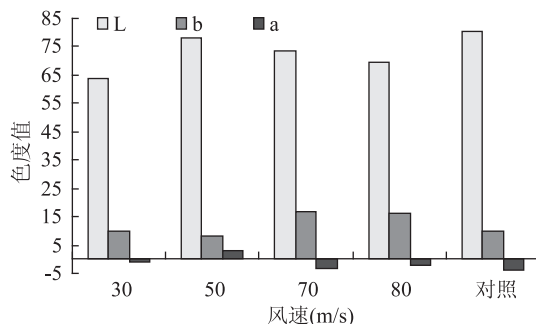


图 1 风速对喷雾干燥效果的影响

Fig.1 Effect of wind velocity on spray dry processing of bone extract hydrolysate liquid

注:图中“对照”是指“酶解液”,图 2、图 3 同。

2.1.2 进风温度对喷雾干燥效果的影响 在进料量 45mL/min,风速 50m/s 时,进风温度对酶解液喷雾干燥粉色度的影响见图 2。图 2 显示,与各进风温度相比,对照的 L 值、b 值与图中进风温度为 150、200℃ 时所得干粉的 L 值、b 值相近。计算 L 值、b 值的相

表4 响应面实验方案及实验结果

Table 4 Response surface program and experiment results

实验号	FJ	B	JF	L	a	b	风味	颜色
1	-1.00	-1.00	1.00	72.63	-1.53	17.27	4.20	3.60
2	1.00	-1.00	-1.00	70.75	-3.15	17.13	4.70	3.20
3	-1.00	1.00	-1.00	70.30	-1.81	14.58	3.60	2.70
4	1.00	1.00	1.00	70.75	-1.36	17.34	4.50	2.50
5	-1.41	0.00	0.00	61.60	-0.33	22.61	3.70	2.10
6	1.41	0.00	0.00	60.31	0.42	23.15	4.50	3.80
7	0.00	-1.41	0.00	63.89	1.55	25.16	4.40	3.20
8	0.00	1.41	0.00	65.66	0.57	28.83	4.60	2.40
9	0.00	0.00	-1.41	67.57	-1.29	6.41	3.10	2.30
10	0.00	0.00	1.41	69.79	0.00	18.05	4.80	3.10
11	0.00	0.00	0.00	67.10	0.87	19.64	4.40	3.60
12	0.00	0.00	0.00	67.10	0.87	19.64	4.50	3.50
13	0.00	0.00	0.00	67.10	0.87	19.64	4.40	3.40
14	0.00	0.00	0.00	67.10	0.87	19.64	4.50	3.50
15	0.00	0.00	0.00	67.10	0.87	19.64	4.50	3.60

对误差,得出相对于对照样品,温度 150、200℃ 时 L 值的相对误差分别为 2.14%、1.85%;温度 150℃、200℃ 时 b 值的相对误差分别为 3.74%、3.24%。因此,进风温度为 200℃ 时所得干粉的 L 值、b 值与对照最接近。因此,最终选择 150~300℃ 作为响应面实验设计时进风温度的变化范围。

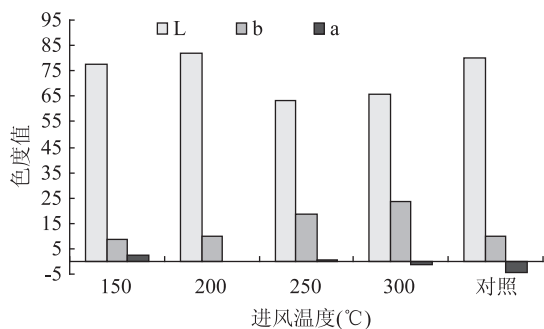


图2 进风温度对喷雾干燥效果的影响

Fig.2 Effect of inlet air temperature

on spray dry processing of bone extract hydrolysate liquid

2.1.3 进料量对喷雾干燥效果的影响 在进风温度 200℃, 风速 50m/s 时, 进料量对酶解液喷雾干燥粉色度的影响见图 3。图 3 显示, 与各进料量相比, 对照的 L 值、b 值与图中进料量为 45、50、60mL/min 时所得干粉的 L 值、b 值相近。计算 L 值、b 值的相对误差, 得出相对于对照样品, 进料量 45mL/min 时 L、b 值的相对误差分别为 3.66%、15.45%; 进料量 50mL/min 时 L、b 值的相对误差分别为 4.70%、39.27%; 进料量 60mL/min 时 L、b 值的相对误差分别为 5.56%、2.79%。比较相对误差可知, 进料量 60mL/min 时, 样品的 L 值与对照最接近。考虑到进料量 45 和 50mL/min 时, 样品的 L 值均与对照较接近。因此, 为了尽可能多的包含有效信息, 放宽进料量的取值范围, 最终选择 40~70mL/min 作为响应面实验设计时进料量的变化范围。

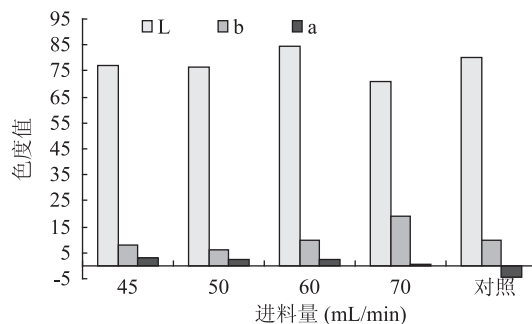


图3 进料量对喷雾干燥效果的影响

Fig.3 Effect of feeding rate on spray dry processing of bone extract hydrolysate liquid

2.2 优化实验

2.2.1 实验方案及结果 在单因素实验确定的各因素变化范围基础上, 通过响应面实验设计对酶解液的喷雾干燥工艺进行优化。响应面实验设计方案及实验结果见表 4。

表 4 显示, 实验的响应值除了色度 L 值、a 值、b 值外, 还有样品的风味 (FLAVOR) 和色泽 (COLOR) 评分。这样设计实验的目的在于确保通过响应面实验方案获得的工艺参数的可靠性。将仪器测定和感官分析相结合, 以起到相互验证的效果。

2.2.2 拟合分析 对表 4 中各响应值分别进行拟合分析, 所得拟合结果的显著性见表 5。表 5 显示, 通过拟合建立的 L 值、a 值、b 值、风味、色泽的拟合模型的 p 值分别为 0.80、0.16、0.03、0.0016、0.0504。由于 $p_L = 0.80 > 0.05$ 、 $p_a = 0.16 > 0.05$ 、 $p_{COLOR} = 0.0504 > 0.05$, 而 $p_b = 0.03 < 0.05$ 、 $p_{FLAVOR} = 0.0016 < 0.05$ 。因此, 通过拟合建立的 L 值、a 值及色泽与风速、进料量、进风温度的模型不显著 ($p > 0.05$), 而 b 值和风味 (FLAVOR) 与风速、进料量、进风温度的模型显著 ($p < 0.05$), 能有效体现风速、进料量、进风温度对产品品质的影响。因此, 以建立的 b 值和风味的模型

表5 各相应值的拟合模型的显著性分析

Table 5 Significant Analysis of Relativity Model for All Responses

	自由度	L p 值	a p 值	b p 值	风味 p 值	颜色 p 值
FJ	1	0.83	0.60	0.88	0.00	0.010
B	1	0.76	0.50	0.50	0.29	0.119
JF	1	0.71	0.38	0.02	0.00	0.119
FJ × FJ	1	0.47	0.05	0.66	0.01	0.234
FJ × B	1	0.94	0.92	0.11	0.33	0.323
FJ × JF	1	0.69	0.33	0.33	0.04	0.605
B × B	1	0.62	0.34	0.04	0.24	0.086
B × JF	1	0.97	0.44	0.80	0.33	0.017
JF × JF	1	0.12	0.01	0.02	0.01	0.054
模型	9	0.80	0.16	0.03	0.0016	0.0504
R ²		0.4962	0.8204	0.9092	0.9755	0.8954

表6 拟合模型在预测 b 值和风味时的有效性验证

Table 6 Effectiveness of relativity model in predicting the b value and flavor

实验号	FJ	B	JF	b 实测值	b 计算值	相对误差 (%)	风味 实测值(分)	风味 计算值(分)	相对误差 (%)
1	48.00	40.00	300	17.27	17.55	1.63	4.20	4.12	-1.83
2	80.00	40.00	150	17.13	18.53	8.20	4.70	4.62	-1.62
3	80.00	80.00	300	17.34	17.72	2.22	4.50	4.42	-1.71
4	64.00	88.28	225	28.83	26.43	-8.31	4.60	4.68	1.64
5	64.00	60.00	225	19.64	19.57	-0.31	4.40	4.43	0.66

为喷雾干燥工艺优化的依据。

建立的 b 值和风味的模型见式(1)、式(2)。式(1)、式(2)在工业应用中具有重要意义,不仅可用于获取骨素酶解液的最优喷雾干燥工艺,而且可根据具体的响应值,通过解方程获取需要的工艺参数。这对调节产品品质及自动化控制非常重要。

$$b = -71.4980208 + 0.8000717FJ - 0.0681243B + 0.5312163JF + 0.0016167 FJ^2 - 0.0105949FJ \times B - 0.0015971FJ \times JF + 0.0061810B^2 + 0.0003084B \times JF - 0.000889JF^2 \quad \text{式(1)}$$

$$\text{FLAVOR} = -10.5615879 + 0.2258073FJ + 0.0717259B + 0.0359137JF - 0.0004955 FJ^2 - 0.0015658FJ \times B - 0.0002256FJ \times JF + 0.0001829B^2 + 0.0000448B \times JF - 0.0000359JF^2 \quad \text{式(2)}$$

2.2.3 拟合模型验证 为了证明建立的 b 值和风味的数学模型的有效性,以便为酶解液喷雾干燥工艺优化及工业实际应用奠定坚实基础,对所得模型的有效性进行了验证。所得验证结果见表4。

表4中 b 值的实测值和计算值的相对误差显示,相对误差值均小于10%;表4中风味的实测值和计算值的相对误差显示,相对误差值均小于2%。由此可知,建立的风速、进料量、进风温度与 b 值和风味的数学模型,在预测骨素酶解液的喷雾干燥工艺中具有一定可靠性。

2.2.4 优化结果 为了确保最终的优化工艺能有效地避免酶解液在喷雾干燥过程中的变质,以对照的 b 值(9.6768)为优化目标,对酶解液的喷雾干燥工艺进行优化。

通过单独对 b 值优化,所得优化喷雾干燥工艺为风速 86.63m/s,进料量 60.00mL/min,进风温度 118.93℃。此时,酶解液干粉的 b 值(9.6215)最接近对照的 b 值(9.6768)。

通过单独对 b 值和其他响应值共同优化,所得优化喷雾干燥工艺与对 b 值的优化结果相同,即风速 86.63m/s,进料量 60.00mL/min,进风温度 118.93℃。在此工艺下,所得酶解液干粉的风味得分 3.8636 分,色泽得分 3.2898 分。对照表1可知,所得干粉的肉味明显(3.8636 ≈ 4),色泽为黄色。由此可知,该喷雾干燥工艺使样品中的呈味物质得到了较多保留,样品的颜色也与酶解液的色泽接近(淡黄色)。因此,选择风速 86.63m/s,进料量 60.00mL/min,进风温度 118.93℃为骨素酶解液的最优喷雾干燥工艺。

骨素酶解液工艺优化的响应面见图4。图4显示,优化所得酶解液的喷雾干燥工艺(风速 86.63m/s,进料量 60.00mL/min,进风温度 118.93℃)并非响应面的极值点。这主要是因为该优化工艺是按照目标值限值优化得到的工艺参数,即通过确定响应值后建立的优化工艺,因此会出现这种现象。由此可见,建立的 b 值和风味的数学模型可用于按照既定的响应值确定工艺参数的可行性。

3 结论

通过单因素实验分析了风速、进料量、进风温度对骨素酶解液喷雾干燥工艺的影响,在此基础上采用响应面法,建立了骨素酶解液的 L 值、a 值、b 值及风味、色泽与风速、进料量、进风温度的数学模型。模型的显著性显示,骨素酶解液的 b 值及风味与风

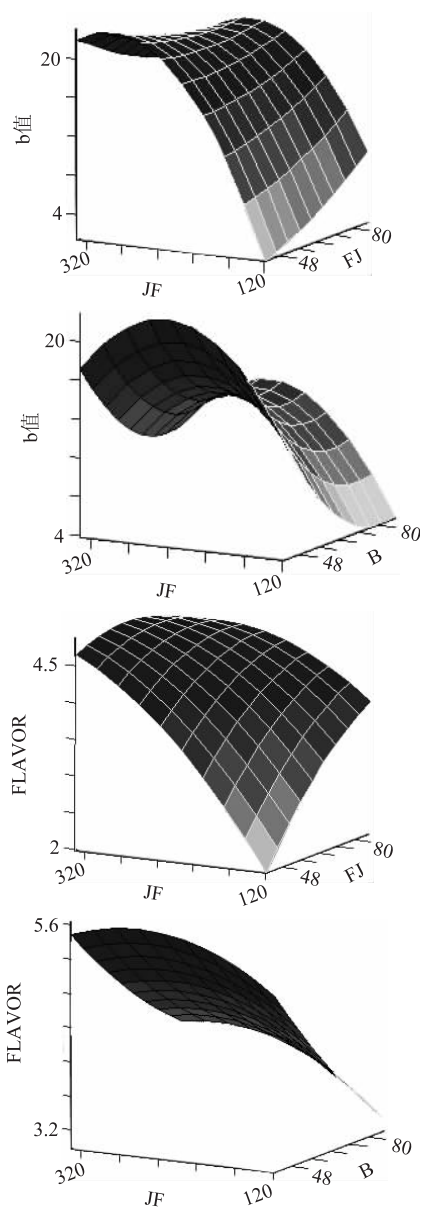


图4 b值和风味的响应面图

Fig4 Response surfaces of b value and flavor

速、进料量、进风温度间的数学模型具有显著性($p < 0.05$),验证性实验结果表明,所得模型具有一定可靠性。在拟合模型基础上,对骨素酶解液的喷雾干燥工艺进行了目标优化,结果发现,风速 86.63m/s,进

料量 60.00mL/min,进风温度 118.93℃为骨素酶解液的最优喷雾干燥工艺。此时酶解液干粉的风味得到了较好保留,色泽破坏少。

参考文献

[1]张杰.骨素精粉的制备及其补钙效果的研究[D].吉林:吉林大学,2011:7-18.
 [2]徐小东,崔政伟.食品真空干燥装置及其进展[J].轻工机械,2000(1):1-3.
 [3]Ratti C.Hot air and freeze-drying of high-value foods a review[J].Journal of Food Engineering,2001,49(4):311-319.
 [4]黄立新,周瑞君,Mujumdar A S.喷雾干燥的研究进展[J].干燥技术与设备,2009,7(5):195-198.
 [5]Straatsma J,Houwelingen G V,Steenbergen A E, et al.Spray drying of food products:1.Simulation model[J].Journal of Food Engineering,1999,42:67-72.
 [6]陈福泉,张本山.喷雾干燥法制备非晶颗粒态玉米淀粉[J].食品与发酵工业,2009(9):35-38.
 [7]ZHOU X,CHEN S,YU Z.Effects of spray drying parameters on the processing of a fermentation liquor [J]. Biosystems Engineering,2004,88(2):193-199.
 [8]王丽娟,王明力,高晓明,等.喷雾干燥技术在固体饮料中的研究现状[J].贵州农业科学,2010,38(1):155-157.
 [9]刘华敏,解新安,丁年平.喷雾干燥技术及在果蔬粉加工中的应用进展[J].食品工业科技,2009,30(2):304-308.
 [10]谢明,王伟良,黄建科,等.基于响应面分析法的小球藻藻粉喷雾干燥工艺优化[J].食品工业科技,2012,33(6):263-266.
 [11]孙肖明,霍学芹.喷雾干燥工艺制备大豆异黄酮微胶囊的研究[J].食品研究与开发,2011,32(11):97-100.
 [12]李春梅,迟玉杰,王丹.甜玉米酶解液喷雾干燥工艺的研究[J].食品工业科技,2012,33(13):257-261.
 [13]张峯,王卫,张佳敏,等.响应面法和正交实验对骨素酶解工艺优化的比较[J].食品研究与开发,2012,33(7):53-56.
 [14]Du C J, Sun D W. Correlating shrinkage with yield, water content and texture of pork ham by computer vision[J].Journal of Food Process Engineering,2005(28):219-232.
 [15]胡云红.酶解蛋白液喷雾干燥工艺研究[J].安徽农业科学,2009,37(30):148-149.
 [16]郑传祥.板栗干燥特性实验研究[J].食品工业科技,2000,21(5):8-10.

绿色食品认证要严把准入关

中国绿色食品发展中心在湖南长沙召开全国绿色食品工作座谈会。农业部农产品质量安全监管局局长马爱国表示,要严格产品认证,把好企业和产品的准入关;严格按照标准,把好环境监测、产品检验“两道闸门”;要严格认证后监管,落实好已有的、行之有效的常态化监管制度。

中国绿色食品发展中心主任王运浩介绍,2012年绿色食品总量规模稳中有增,产业发展水平不断提高,保持了良好的发展势头。绿色食品、有机食品产品质量抽检合格率继续保持较高水平,在农业部农产品质量安全监督抽查中,绿色食品产品抽检合格率为100%。

去年,新认证绿色食品企业2614家,产品6196个,全国有效使用绿色食品标志企业总数达到6862家,产品总数17125个,分别比2011年增长3.6%和1.8%;认证有机食品企业685家,产品2762个,其中包括美国、德国、法国等10个国家和地区的12家境外企业;全国绿色食品原料标准化生产基地已达573个,种植面积1.37亿亩,总产量8041万吨。

来源:慧聪食品工业网