

甘蔗蜡精制的研究

郭海蓉¹, 陈赶林^{2,*}, 宋宁宁¹, 武晓云¹

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西南宁 530004;

2. 广西甘蔗研究所, 广西南宁 530007)

摘要:以甘蔗糖厂滤泥中提取的粗蔗蜡为原料,首次选用浓 HCl 水化除灰、丙酮-异丙醇脱脂和 30% 过氧化氢脱色处理的工艺路线进行精制。研究探讨了精制工艺条件,结果得到淡黄色且光泽性好、纯度为 90% 以上的精制蔗蜡,为甘蔗蜡的精制及深加工提供了新的方法。

关键词:甘蔗蜡,精制,除灰,脱脂,脱色

Study on refining of sugarcane wax

GUO Hai-rong¹, CHEN Gan-lin^{2,*}, SONG Ning-ning¹, WU Xiao-yun¹

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;

2. Guangxi Sugarcane Research Institute, Nanning 530007, China)

Abstract: The crude sugarcane wax, extracted from the filter mud of sugar mill, was refined through a series of processes that involved the hydrated deashing by concentrated hydrochloric acid, the degreasing by acetone and isopropyl alcohol and the decolouring by 30% hydrogen peroxide originally. At the same time, the treating processes were researched and obtained respectively. As a result, the refined sugarcane wax was obtained with light yellow color and a nice luster and was found to be up to 90% in purity. The whole treating processes could provide a new way to the refining and further processing of sugarcane wax.

Key words: sugarcane wax; refining; deashing; degreasing; decolouring

中图分类号: TS255.36

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)07-0170-04

甘蔗蜡是存在于甘蔗表皮层的一种类脂物,主要由蜡状类脂物(蔗蜡)及脂肪状类脂物(蔗脂)组成,约为甘蔗重量的 0.18%~0.26%。蔗蜡的用途很广,可用于制造特效化妆品、蜡模、压模润滑剂,还可作为皮革、汽车、地板等的优质上光剂;此外,蔗蜡中含有许多价值很高的高级活性成分,如高级脂肪醇^[1]、植物甾醇、磷脂、二十八烷醇等^[2],故甘蔗蜡的深加工潜力很大。从甘蔗糖厂滤泥中直接提取的甘蔗蜡为蔗蜡粗品,为提高质量,以适合更多的工业用途,提高其深加工价值,需对其进行精制。采用一步法从甘蔗糖厂滤泥中提取的粗蔗蜡,是未经脱脂而含有真蜡、脂肪、树脂的普通蔗蜡,呈褐色或黑色。由粗蔗蜡脱去蔗脂、但不分离树脂的制品,呈黑色或深褐色,称为硬蔗蜡,也即按两步法(先分离蔗脂后提取蔗蜡)提取的蔗蜡^[3]。硬蔗蜡再经除灰、沉淀树脂、脱色等精制处理,而得到的一种浅黄色或浅棕色的蔗蜡产品称为精蔗蜡,有光泽,质硬脆^[2]。目前,对甘蔗蜡的精制研究较少,蔡德文^[4]曾提及粗蔗蜡的精

制,王喜彬^[5]采用溶剂萃取+白土精制和加氢精制+溶剂萃取两种方案来进行甘蔗蜡的脱色,结果表明,溶剂萃取+白土精制的组合方法可以大大改善甘蔗蜡的颜色,从深棕色蔗蜡原料中得到黄色和暗黄色的精制蔗蜡产品。本研究以两步法和一步法提取的甘蔗蜡粗品为原料,首次选用浓 HCl 水化除灰、丙酮-异丙醇脱脂和 30% 过氧化氢脱色的精制工艺对甘蔗蜡进行精制,力求为甘蔗蜡及其它蜡样的精制和深加工找出新的方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

甘蔗蜡粗品 从甘蔗糖厂滤泥中提取得到^[1],色泽为棕褐色,熔点 74~82℃、皂化值 80.76mgKOH/g、酸值 25.24mgKOH/g、酯值 55.52mgKOH/g、碘值 18.23gI₂/100g。

1.2 实验方法

1.2.1 除灰 甘蔗蜡粗品中含有少量机械杂质、水分及以钙盐和磷脂为主的胶质灰分,这些杂质灰分的存在会影响产品的纯度、色泽及性能,实验采用浓 HCl 水化法进行除灰除杂,选取加水量、加入浓 HCl 的量和反应时间作为考察因素,以甘蔗蜡的除灰得率为指标,应用 L₉(3⁴) 正交表进行正交实验。

称取 2.0g 粗蔗蜡,加入一定量的水,加热使其溶

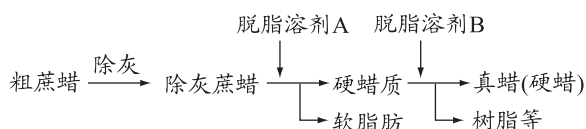
收稿日期:2007-12-10 * 通讯联系人

作者简介:郭海蓉(1962-),女,副教授,主要从事制糖工程的教学和糖厂副产物综合利用的研究工作。

基金项目:广西自然科学基金资助项目(桂科基 0663023)。

化,再加入浓 HCl,于 90~95℃(沸腾状态)剧烈搅拌反应一定时间,此时酪状蜡层会浮于上层,用沸水洗涤数次至中性,冷却变硬,除去水分得到除灰蔗蜡,下层为含有酪糊状的 CaCl₂ 等灰分胶质的水相,弃去。

1.2.2 脱脂 粗蔗蜡中的脂类物质,包括脂肪类脂物和树脂类脂物,脂肪类脂物主要是蔗脂,树脂类脂物主要是不溶的钙镁酸盐和树脂酸盐。根据甘蔗蜡与脂类物质的溶解特性差异,选择可单独溶解蔗脂或单独溶解蔗蜡的溶剂进行脱脂。实验选定乙醇、丙酮、异丙醇作为脱脂肪溶剂,经验发现,脱树脂的溶剂以异丙醇为最佳^[4],故选定异丙醇作为脱树脂溶剂。脱脂实验流程为:



脱脂溶剂 A 的作用是脱除粗蔗蜡中软脂肪部分,脱脂溶剂 B 的作用是脱除树脂等物质。脱脂实验设计为三种方案:方案 1:乙醇-异丙醇;方案 2:丙酮-异丙醇;方案 3:异丙醇-异丙醇。各方案分别选取三种不同来源的样品进行脱脂效果的对比:样品 I 为两步法提取得到的粗蔗蜡,块状,硬而脆;样品 II 也为两步法提取的蔗蜡,细小块状,有一定湿度和黏度;样品 III 为一步法提取的蔗蜡,细小块状,有一定湿度和黏度。

粗蜡在脱脂精制之前,先要进行干燥,制成大小适度、厚度为 1~2mm 的薄片。称取 5.0g 粗蜡薄片于蒸馏釜中,加 50mL 脱脂溶剂 A,在 25~30℃下搅拌浸提 4~5h,软脂部分溶于溶剂中,硬蜡质仍悬浮在冷溶剂中,分离并蒸馏溶剂,得到软脂肪。留于原蒸馏釜中的硬蜡质不溶部分,再加入约 30mL 脱脂溶剂 B,水浴加热并搅拌至沸腾,于 80℃(沸腾温度为 81~82℃)回流约 1h,直至全部蜡质溶解于溶剂中,冷却至室温,此时树脂等物质沉淀,而真蜡质仍溶在溶剂中,蒸馏得到真蜡(硬蜡),同时回收溶剂。

1.2.3 脱色 经除灰脱脂后的甘蔗蜡为褐色,为提高其深加工价值,需进行脱色处理。由于蔗蜡的黏度较大,若用固体脱色剂进行脱色,则脱色后分离除去操作不方便,故本实验采用化学溶剂进行脱色。选取脱色溶剂、溶剂用量、反应温度和搅拌时间四个因素进行考察,以脱色率为指标,选用 L₉(3⁴) 正交表进行正交实验,同时测定脱色后精制蔗蜡的纯度,并记录其色泽。

称取除灰脱脂的蔗蜡 2.0g,在一定温度下,加脱色剂,搅拌反应一段时间后,水洗至中性,干燥,得到脱色后的精制蔗蜡,测定脱色率。

表 2 甘蔗蜡脱脂肪和树脂实验结果

| 实验方案 | 脱软蜡(脂肪)率(%) | | | 脱树脂率(%) | | | 硬蜡得率(%) | | |
|---------|-------------|------|------|---------|------|------|---------|-------|-------|
| | I | II | III | I | II | III | I | II | III |
| 乙醇-异丙醇 | 12.2 | 12.6 | 19.5 | 18.1 | 31.7 | 12.2 | 69.70 | 55.74 | 68.33 |
| 丙酮-异丙醇 | 27.7 | 24.6 | 38.7 | 19.5 | 23.0 | 12.4 | 52.84 | 52.46 | 48.91 |
| 异丙醇-异丙醇 | 23.0 | 21.2 | 30.3 | 3.4 | 30.0 | 14.2 | 73.63 | 48.78 | 55.51 |

1.2.4 脱色率的测定 准确称取 0.2000g(精确至 0.0001g)精制甘蔗蜡于洁净容器中,加 10mL 无色汽油,使之完全溶解,用 721 型分光光度计在 540nm 波长下测其吸光度,为 A₀,脱色后的吸光度为 A₁,按下式计算脱色率:

$$\text{脱色率 } \alpha = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

1.2.5 纯度的测定 为考察精制效果,需测定精制蔗蜡的纯度。准确称取 0.20g(W₀)精制甘蔗蜡于具塞离心管中,加入分析纯丙酮 10mL,于 30℃浸泡 1h,不时摇动。然后离心分离,倾出丙酮层,继续用丙酮洗涤,离心分离数次,至丙酮层无色为止。烘去丙酮后,于 60~65℃烘箱中干燥至恒重(W₁),按下式计算精制蔗蜡纯度:

$$\text{纯度 } p = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 除灰

甘蔗蜡除灰正交实验的实验结果见表 1。

表 1 甘蔗蜡除灰正交实验结果表

| 实验号 | 因素 | | | 得率(%) | 颜色 |
|----------------|----------|------------|-----------|-------|----|
| | A 加水量(倍) | B 浓 HCl(倍) | C 时间(min) | | |
| 1 | 1(2) | 1(1) | 1(40) | 85.89 | 棕褐 |
| 2 | 2(3) | 2(2) | 2(60) | 89.77 | 棕褐 |
| 3 | 3(4) | 3(3) | 3(80) | 64.94 | 棕褐 |
| 4 | 1 | 2 | 3 | 67.45 | 棕色 |
| 5 | 2 | 3 | 1 | 69.64 | 棕色 |
| 6 | 3 | 1 | 2 | 78.60 | 棕褐 |
| 7 | 1 | 3 | 2 | 87.04 | 褐色 |
| 8 | 2 | 1 | 3 | 86.60 | 棕色 |
| 9 | 3 | 2 | 1 | 72.65 | 棕褐 |
| k ₁ | 80.13 | 83.70 | 76.06 | | |
| k ₂ | 82.00 | 76.62 | 85.14 | | |
| k ₃ | 72.06 | 73.87 | 73.00 | | |
| R | 9.94 | 9.823 | 12.14 | | |

实验结果表明,得到的除灰蔗蜡为棕褐色或棕色,光泽性较好,质地硬而脆,达到了除灰目的。由极差分析可知,除灰的最佳工艺条件为 3 倍水和 1 倍的浓 HCl,在 90~95℃剧烈搅拌处理 60min。由于蔗蜡中的灰分是以钙盐和磷脂为主的胶质灰分,同时可能还有少量混入的滤泥杂质,此成分在高温下经浓 HCl 水化处理后,生成酪糊状物质,沉入溶液底部;上层蔗蜡层经分离脱水后,产品得率达到 80% 以上。

2.2 脱脂

脱脂实验结果见表 2,不同的脱脂溶剂对不同样品的脱脂效果见图 1。

表3 硬蔗蜡脱色正交实验结果表

| 实验号 | 因素 | | | | 吸光度 | 脱色率(%) | 纯度(%) | 色泽 |
|------------------|--|------------------|--------------|---------------|------|--------|-------|---------|
| | A 脱色剂 | B 用量 (mL/10g) | C 温度 (°C) | D 时间 (min) | | | | |
| 1 | 1(30% H ₂ O ₂) | 1(1.0) | 1(70) | 1(30) | 0.30 | 72.73 | 95.02 | 暗黄色、光泽好 |
| 2 | 1 | 2(2.0) | 2(80) | 2(60) | 0.21 | 80.91 | 93.12 | 淡黄色、光泽好 |
| 3 | 1 | 3(3.0) | 3(90) | 3(90) | 0.29 | 73.64 | 94.76 | 黄色、光泽好 |
| 4 | 2(亚硫酸) | 1 | 2 | 3 | 1.40 | -27.27 | 86.15 | 褐色、光泽好 |
| 5 | 2 | 2 | 3 | 1 | 1.22 | -10.91 | 88.96 | 红黄色、光泽差 |
| 6 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1.30 | -18.18 | 87.48 | 棕色、光泽较差 |
| 7 | 3(H ₂ O ₂ -NaClO ₁ :1, V:V) | 1 | 3 | 2 | 0.40 | 63.64 | 92.16 | 暗黄色、光泽好 |
| 8 | 3 | 2 | 1 | 3 | 0.65 | 40.91 | 90.36 | 深黄色、光泽好 |
| 9 | 3 | 3 | 2 | 1 | 0.55 | 50.00 | 89.90 | 棕黄色、光泽好 |
| 脱 k ₁ | 75.76 | 36.37 | 31.82 | 37.27 | | | | |
| 色 k ₂ | -18.79 | 36.97 | 34.55 | 42.12 | | | | |
| 率 k ₃ | 51.52 | 35.15 | 42.12 | 29.09 | | | | |
| R | 94.55 | 1.82 | 10.30 | 13.03 | | | | |

注:吸光度 A₀ = 1.10。

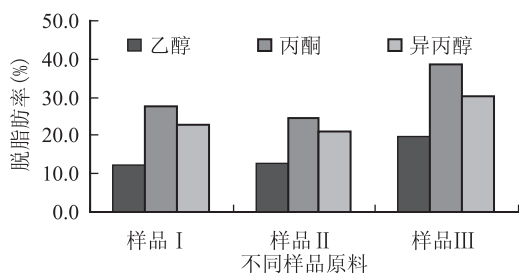


图1 脱脂溶剂 A 对不同样品的脱脂效果

由图1可知,不同脱脂溶剂对同一种样品的脱脂量大小为丙酮>异丙醇>乙醇,分离出的脂肪色泽深浅程度也为丙酮>异丙醇>乙醇(丙酮分离出的软脂为黄褐色或棕黄色,而乙醇分离出的为淡黄色),丙酮可作为最佳的脱脂溶剂A。实验结果说明,丙酮作为脱脂溶剂A在脱脂肪过程中,一方面能有效萃取出软脂部分并分离除去;另一方面,丙酮还能有效地萃取出叶绿素等色素物质,分离出的软脂部分色泽较深,得到的硬蜡色值就会降低,颜色较浅,品质较好。

为扩大对比性,实验选取了三种不同的甘蔗蜡样品进行考察,可以看出,丙酮作为脱脂溶剂A,对不同的甘蔗蜡样品的脱脂量均为最大,脱脂肪率明显高于乙醇和异丙醇,进一步说明丙酮可以作为甘蔗蜡脱脂肪的最佳脱脂溶剂。

甘蔗蜡样品经溶剂A脱除软脂肪后,再经溶剂B脱除树脂,所得到的真蜡(硬蜡)产率为48.9%~52.8%,色泽为暗黄色或棕黄色,品质较好。

综合以上分析,脱脂的最佳方案为丙酮-异丙醇工艺流程,所得到的硬蜡色泽和成色都优于另外两组,产率为48.9%~52.8%。

2.3 脱色

甘蔗蜡脱色正交实验的实验结果见表3。

由结果可知,各因素对甘蔗蜡脱色效果的影响相差非常显著,影响顺序依次为脱色剂>时间>温度>用量。实验结果表明,最佳脱色剂为30% H₂O₂,脱色率达到70%~80%,脱色后样品的吸光度

降低至0.2~0.3,且其安全性较好。不同脱色剂对硬蔗蜡的脱色效果相差较大,亚硫酸对蔗蜡不但没有脱色作用,色度反而加深,个别样品的色泽还出现红黄色,其产生的原因可能为二氧化硫与硬蔗蜡中某些助色基团,如脂肪醇的游离羟基(-OH)等发生增色反应,或与某些无色成分反应,生成有色物质,致使色值增大,脱色率为负值。温度和搅拌时间对脱色效果的影响也较大,温度越高,脱色效果越显著,但是在90℃(接近沸腾状态)下,对搅拌等操作造成不便,故选择适中温度80℃;同时控制搅拌时间也以适中为宜,一般为60min。脱色剂用量对蔗蜡的脱色效果影响不大,从成本和经济上考虑,试剂用量选为1.0mL/10g。

从表3可以看出,通过精制处理,蔗蜡纯度都高于85%以上,达到了精制的基本要求。30% H₂O₂脱色所得到的精制甘蔗蜡纯度最高,可达到95%。

3 结论

以甘蔗糖厂滤泥中提取的甘蔗蜡粗品为原料,经除灰处理后,经丙酮-异丙醇工艺进行脱脂,可得到暗黄色或棕黄色的硬蔗蜡,产率为48.9%~52.8%。再选用30% H₂O₂进行脱色,脱色率达到72.7%~80.9%,精制蜡纯度为90%以上,色泽为黄色,光泽性好。本研究研究的粗蔗蜡除灰、脱脂和脱色的精制工艺路线简明且易操作,可为甘蔗蜡的精制生产和深加工提供一定的参考。在甘蔗蜡精制实际生产过程中,最关键精制工艺为脱脂环节,除灰、脱色可根据实际需求和生产需要而选取与否。

参考文献:

- [1] Chen G L, Guo H R, Wang X F, et al. Extraction and characterization of natural higher aliphatic alcohol from sugarcane wax[J]. Sugar Tech, 2007, 9(4): 244~248.
- [2] 陈赶林. 从甘蔗糖厂滤泥中提取高级脂肪醇的研究[D]. 广西南宁:广西大学,2006. 1~4.
- [3] 陈赶林,郭海蓉,宋宁宁,等. 甘蔗滤泥中蔗蜡的提取工艺研究[J]. 食品科技,2007(9):234~237.

响应面法优化超临界CO₂萃取蛋黄油工艺的研究

王 岩, 迟玉杰*

(东北农业大学食品学院, 黑龙江哈尔滨 150030)

摘 要: 利用超临界 CO₂ 萃取技术, 采用响应面分析方法对萃取条件进行优化研究, 建立了萃取率与萃取压力、萃取时间、萃取温度之间的回归模型。研究表明: 萃取压力对蛋黄油萃取率的影响最大, 其次是萃取时间、萃取温度; 萃取蛋黄油最佳工艺条件为: 萃取压力 32MPa, 萃取温度 49℃, 萃取时间 5h, 在此条件下, 蛋黄油萃取率为 97.52%。回归模型较好地反映和预测了超临界 CO₂ 萃取蛋黄油的实际情况, 通过超临界 CO₂ 技术能够较彻底地脱除蛋黄粉中的蛋黄油。

关键词: 超临界 CO₂, 蛋黄油, 响应面法

Optimized of supercritical carbon dioxide extraction of egg yolk oil via response surface method

WANG Yan, CHI Yu-jie*

(Food College, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

Abstract: For the extensive application of dried egg yolk, supercritical carbon dioxide extraction was investigated for yolk oil removed from the dried egg yolk. Response surface methods were applied to study the extraction conditions. The relationships between the extraction rate and the extraction pressure, time and temperature were established. The original model was also formed. The results suggested that the extraction rate would obtain at 97.52% when the extraction pressure was at 32MPa, it was mainly effected the extraction rate; inferior factor was extraction time at 5h and extraction temperature at 49℃, which was not influenced significantly. Practical conditions were greatly reflected and predicted by the original model. Yolk oil could be obviously removed by supercritical carbon dioxide extraction technology.

Key words: supercritical carbon dioxide; yolk oil; response surface methodology(RSM)

中图分类号: TS253.1

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2008)07-0173-03

蛋黄中胆固醇、甘油三酯和微量的核黄素统称为蛋黄油。其中, 胆固醇和甘油三酯容易渗入血管壁, 是造成心血管疾病的主要因素^[1]。蛋黄粉含有丰富的天然磷脂, 具有多方面的功能性质, 如乳化性、分散性等^[2]。蛋黄油的存在限制了蛋黄粉的应用范围, 因此从蛋黄粉中脱除蛋黄油成为亟待解决的问题。与传统方法相比, 超临界 CO₂ 萃取法具有不易燃、无毒性、无溶剂残留等特点, 且 CO₂ 可以回收使用, 降低了原料成本; 超临界萃取技术的另一个优势在于, 它有选择性地萃取蛋黄油, 萃取条件温和, 很

好地保留了蛋黄粉中卵磷脂和蛋白质的功能性质^[3-5]。响应面分析法其特点在于, 它能够在小区域内用简单的一次或二次多项式模型来拟合因素与结果间的全局函数关系, 从而得到准确有效的结论^[6]。因此, 在前人研究的基础上^[7-9], 本研究采用响应面分析方法中的中心组合实验设计进行实验, 系统研究了影响蛋黄油萃取率的主要因素及其相互关系, 并拟合得到回归方程, 优选出最佳工艺条件, 为工业生产开发提供有价值的工艺参数。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

蛋黄粉 北京金健力蛋粉厂, 其中水分含量为 4.87%、蛋黄油含量为 45.51%; CO₂ 气体 食品级, 纯度 ≥ 99.9%, 哈尔滨中国酿酒总厂二氧化碳分厂;

收稿日期: 2008-01-02 * 通讯联系人

作者简介: 王岩 (1982-), 男, 在读硕士, 研究方向: 农产品加工及贮藏。

[4] 蔡德文. 从滤泥生产蔗糖[J]. 福建糖业, 1994(2): 46-62.

[5] 王喜彬. 甘蔗蜡精制脱色初步考察[J]. 当代化工, 2004, 33(6): 337-339.