

漂白紫胶水洗工艺研究

于连松^{1,2}, 张弘^{1,*}, 周梅村², 郑华¹, 陈智勇¹, 陈军¹

(1. 中国林业科学研究院资源昆虫研究所, 云南昆明 650224;

2. 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明 650224)

摘要:通过单因素实验确定搅拌转速、洗涤时间和料液比的适用范围,再利用响应曲面法进行工艺优化,得出漂白紫胶水洗工艺的最佳条件,并在此基础上通过多次洗涤得到合适的提取级数。实验结果表明,漂白紫胶水洗工艺的最佳条件为:搅拌转速为400r/min、洗涤时间为12min、料液比为1:7,合适的洗涤级数为4级。

关键词:漂白紫胶,水洗工艺,最优条件,洗涤级数

Study on the washing process of bleached shellac

YU Lian-song^{1,2}, ZHANG Hong^{1,*}, ZHOU Mei-cun², ZHENG Hua¹, CHEN Zhi-yong¹, CHEN Jun¹

(1. Research Institute of Resource Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650224, China;

2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The washing process of bleached shellac was studied through the single-factor test to determine rotational speed, washing time and the scope of application of solid-liquid ratio. The process was optimized by response surface method (RSM). The optimal conditions of bleached shellac for washing process was obtained, and on this basis appropriate extraction series was received by repeatedly washing. The results showed that the best bleached shellac washing process conditions were: stirring speed 400r/min, washing time 12min, solid-liquid ratio 1:7, a suitable washing series of 4.

Key words: bleached shellac; washing process; the best conditions; washing series

中图分类号: TS201.7

文献标识码: B

文章编号: 1002-0306(2010)12-0246-04

紫胶是生活在寄主植物上的紫胶虫所分泌的一种呈紫红色的天然树脂,其主要成分为羟基脂肪酸(紫胶桐酸)和倍半萜烯酸(壳脑酸)所构成的内酯和交酯。在我国,其主要分布在云南以及广东、四川、广西和福建等省区^[1],是适宜山区农民种植的重要的经济作物。紫胶是一种典型的热塑性树脂,具有较好的抗张强度、耐磨性、硬度和粘附力,在食品工业上被广泛用作于涂层剂、表面装饰剂、涂釉剂、饮料浑浊剂^[2],是一种被FAO/WHO批准的食品添加剂。应用于食品工业的紫胶多为漂白紫胶,以漂白紫胶为成膜基质的被膜液可应用于水果保鲜,在椴柑^[3]、苹果^[4]、甜樱桃^[5]、芒果^[6]、青脆李^[7]、李子^[8]、花红^[9]、梨^[10]等水果品种上已得到应用。淀粉改性的紫胶膜可用于制作可食性内包装膜^[11]。漂白紫胶系由颗粒紫胶经过溶解、脱蜡、漂白、酸化沉析、洗涤、干燥后制得。由于生产过程中酸化沉析时的强烈机械作用,使形成的漂白紫胶颗粒内部具有发达的多孔结构。因此,从溶液中得到的漂白紫胶除了含有大量

的物理-机械结合水^[12]外,还含有大量的水溶性的盐,这些盐类的存在对漂白紫胶产品的性质有很大影响,故此,在漂白紫胶干燥之前,需要对其进行水洗以脱除杂质。水洗又名浸取,是历史悠久的单元操作之一,其指应用溶剂将固体原料中的可溶组分提取出来的操作^[13]。水洗工艺影响因素通常包括水洗温度、料液比、水洗时间。本研究采用蒸馏水作为水洗溶剂,并根据漂白紫胶的多孔性加入了搅拌^[13]。同时根据漂白紫胶的热性质,将水洗温度设定为20℃。通过单因素实验确定搅拌转速、水洗时间和料液比的适用范围,再利用响应曲面法(RSM)进行优化,确定最佳工艺条件,并在此工艺条件基础上通过实验得到水洗级数。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

供试的漂白紫胶湿料 中国林业科学研究院资源昆虫研究所特种生物资源研究开发中试基地提供。

CPC-505 电导率仪 德国斯玛特公司;电热蒸馏水器 上海申安医疗器械厂;DSX-90 数显搅拌机 杭州仪表电机有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 取样方法 按照松散紫胶产品的取样方法进

收稿日期:2009-12-22 *通讯联系人

作者简介:于连松(1985-),男,在读硕士生,研究方向:应用化学。

基金项目:国家林业局“948”项目(2008-4-78);资源昆虫研究所基本科研专项(Riri200705Z)。

行漂白紫胶湿料的取样, 并做分析样品的处理^[14]。

1.2.2 实验用蒸馏水处理方法 使用蒸馏水器对自来水进行一次蒸馏, 馏出水在密闭桶中自然冷却。蒸馏水参数为: pH 为 6.9~7.1, 电导率为 100.00~106.00 μs/cm, TDS 为 38~42 mg/L。

1.2.3 电导率测定方法 洗涤完成后, 立即过滤, 使用 CPC-505 电导率仪测定滤液的电导率, 在显示值稳定 5s 后读数。

1.2.4 TDS(以 NaCl 计)的测定方法 使用 CPC-505 电导率仪测定滤液的 TDS(以 NaCl 计), 在显示值稳定 5s 后读数。

1.2.5 洗出物质总量(以 NaCl 计)的计算 根据下式计算洗出物质总量:

$$G = TDS \times V$$

式中: G 为洗出物质总量(以 NaCl 计, g); TDS 为滤液的 TDS(以 NaCl 计, g/L); V 为滤液的体积(L)。

1.2.6 单因素实验

1.2.6.1 搅拌转速的确定 分别称取 200g 漂白紫胶湿料置于烧杯中, 加入同体积(1:5)的洗涤溶剂, 然后分别在 150、200、250、300、350、400、450、500 r/min 的转速下洗涤 6min 后过滤, 测试滤液的电导率及 TDS(以 NaCl 计), 并计算洗出物质总量(以 NaCl 计)。

1.2.6.2 洗涤时间的确定 分别称取 200g 漂白紫胶湿料置于烧杯中, 加入同体积(1:5)的洗涤溶剂, 然后在 300 r/min 的转速下分别洗涤 1、3、6、9、12、15、18、21min 后过滤, 测试滤液的电导率及 TDS(以 NaCl 计), 并计算洗出物质总量(以 NaCl 计)。

1.2.6.3 洗涤料液比的确定 分别称取 200g 漂白紫胶湿料置于烧杯中, 分别加入不同料液比(1:2~1:9)的洗涤溶剂, 然后在 300 r/min 的转速下洗涤 6min 后过滤, 测试滤液的电导率及 TDS(以 NaCl 计), 并计算洗出物质总量(以 NaCl 计)。

1.2.7 响应曲面设计 根据单因素实验的结果, 以搅拌转速、洗涤时间、洗涤料液比作为响应变量, 根据 TDS(以 NaCl 计)和洗涤液的体积计算出单次洗出总量(以 NaCl 计), 以单次洗出总量(以 NaCl 计)为响应值, 使用 MINITAB 15 软件, 按 Box-Behnken 原理进行设计实验, 实验设计见表 1。根据实验结果进行优化分析, 得到最优条件。

表 1 响应面分析实验因素水平表

因素	水平		
	-1	0	1
A 料液比(m/V)	1:3	1:5	1:7
B 搅拌转速(r/min)	200	300	400
C 洗涤时间(min)	3	9	15

1.2.8 洗涤级数的确定 称取 200g 漂白紫胶湿料置于烧杯中, 在最优条件下进行多次洗涤, 分别测试滤液的电导率、TDS(以 NaCl 计)和 pH, 并根据滤液的体积和 TDS(以 NaCl 计)计算洗出物质总量(以 NaCl 计), 根据测试结果确定洗涤级数。

2 结果与分析

2.1 单因素实验

2.1.1 搅拌转速的确定 由图 1 可见, 较高的搅拌转速下, 滤液的电导率、TDS 及洗出物质总量均较高。这是由于当溶质存在于漂白紫胶所包围的孔穴中, 溶剂必须先扩散到固体内部, 将溶质溶解, 然后再扩散出来^[13]。搅拌可以破坏固液界面间的粘滞层, 加速这一过程, 有利于洗涤过程中的传质。随着转速的增加, 这一传质速率的加速趋于平缓; 但搅拌速度的进一步增加, 搅拌器会使得部分漂白紫胶颗粒破碎, 致使溶质更快、更多地溶出。在工业生产过程中, 提高搅拌转速的经济代价较高, 且过于破碎的漂白紫胶颗粒会使其得率下降, 因此, 选择 200~400 r/min 的搅拌转速进行下一步的实验优化。

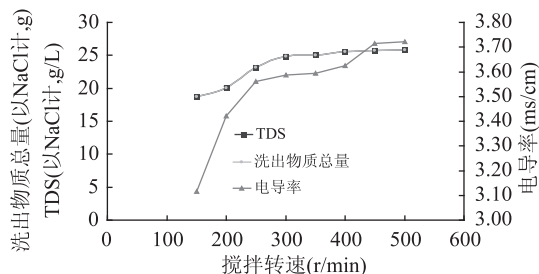


图 1 不同搅拌转速对滤液电导率、滤液 TDS(以 NaCl 计)及洗出物质总量(以 NaCl 计)的影响

2.1.2 洗涤时间的确定 由图 2 可见, 较长的洗涤时间下, 滤液的电导率、TDS 和洗出物质总量均较高。这是由于在较长的洗涤时间下, 漂白紫胶与溶剂之间的传质过程进行的较为充分, 即较长的洗涤时间有利于提高洗涤效果。但是, 较长的洗涤时间会导致整个工艺过程的效率降低, 因此, 选择 3~15min 的洗涤时间进行下一步的优化。

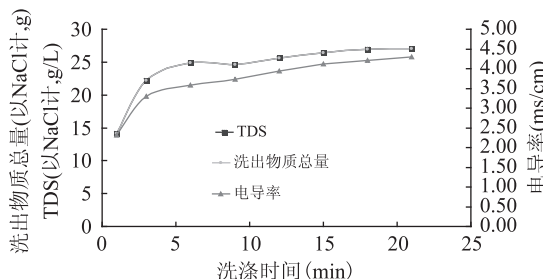


图 2 不同洗涤时间对滤液电导率、滤液 TDS(以 NaCl 计)及洗出物质总量(以 NaCl 计)的影响

2.1.3 料液比的确定 由图 3 可见, 随着料液比的增大, 滤液的电导率和 TDS 呈下降趋势, 说明在同样物料量的情况下, 料液比增加会导致洗出物质的浓度下降。而由图 3 可见, 随着料液比的增加, 洗出总量增大, 这说明增加溶剂的用量可以得到更好的洗涤效果。这是由于较大的料液比会增加成本, 因此, 选择 1:3~1:7 的料液比进行下一步的优化。

2.2 响应曲面优化实验

Box-Behnken 实验设计及结果见表 2。

以料液比、搅拌转速、洗涤时间为响应变量, 以洗出总量为响应值, 利用 MINITAB 软件进行非线性回归的二次多项式拟合, 所得到的方程为: $Y = 20.4467 - 1.5475A + 0.7850B + 2.8450C + 2.5879A^2 +$

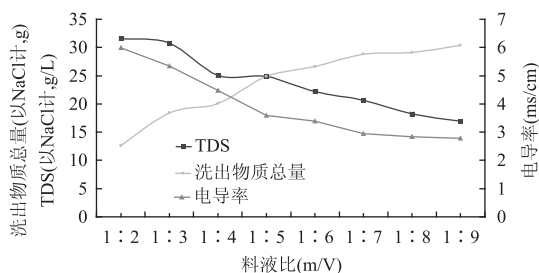


图3 不同料液比对滤液电导率、滤液 TDS(以 NaCl 计)及洗出物质总量(以 NaCl 计)的影响

$0.2729B^2 - 2.3471C^2 - 0.3375AB - 0.0275AC - 0.2675BC$ 。所得到的预测方程系数如表 3 所示。

表 2 Box-Behnken 实验设计及结果

实验号	A	B	C	洗出物质总量(以 NaCl 计, g)	滤液电导率 (ms/cm)	滤液 pH
1	0	0	0	20.47	4.148	3.603
2	-1	+1	0	26.72	2.702	3.669
3	0	-1	-1	13.45	3.695	3.555
4	0	+1	+1	22.76	4.597	3.556
5	-1	0	+1	23.34	2.745	3.614
6	-1	-1	0	25.44	2.509	3.661
7	+1	0	-1	18.09	4.602	3.489
8	0	0	0	20.46	4.118	3.611
9	0	0	0	20.41	4.223	3.592
10	-1	0	-1	18.68	2.248	3.654
11	0	+1	-1	16.52	4.070	3.517
12	0	-1	+1	20.76	4.946	3.479
13	+1	+1	0	20.50	5.994	3.507
14	+1	-1	0	20.57	5.693	3.530
15	+1	0	+1	22.64	5.896	3.667

表 3 回归方程偏回归系数的估计值

项	系数	系数标准误差	T	P
常量	20.4467	1.0400	19.660	0.000
A	-1.5475	0.6369	-2.430	0.059
B	0.7850	0.6369	1.233	0.273
C	2.8450	0.6369	4.467	0.007
A × A	2.5879	0.9374	2.761	0.040
B × B	0.2729	0.9374	0.291	0.783
C × C	-2.3471	0.9374	-2.504	0.054
A × B	-0.3375	0.9007	-0.375	0.723
A × C	-0.0275	0.9007	-0.031	0.977
B × C	-0.2675	0.9007	-0.297	0.778

从表 3 中可以看出,根据 P 值判断 ($P \leq 0.05$ 时水平显著),洗涤时间影响程度最为显著。表 4 回归

表 4 方差分析表

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方	F	p
回归	9	138.637	138.6369	15.4041	4.75	0.051
线性	3	88.840	88.8401	29.6134	9.13	0.018
平方	3	49.052	49.0520	16.3507	5.04	0.057
交互作用	3	0.745	0.7449	0.2483	0.08	0.970
残差误差	5	16.224	16.2240	3.2448		
失拟	3	16.222	16.2219	5.4073	5232.87	0.000
纯误差	2	0.002	0.0021	0.0010		
合计	14	154.861				

$R^2 = 89.52\%$

方程的方差分析表明,方程一次项影响显著,其次是平方项和交互项。从表 4 中还可以看出, $R^2 = 89.52\%$,失拟项为 0.000 不显著,说明回归方程的拟合程度良好。

根据回归方程可以绘出响应面分析图,如图 4~图 6 所示。

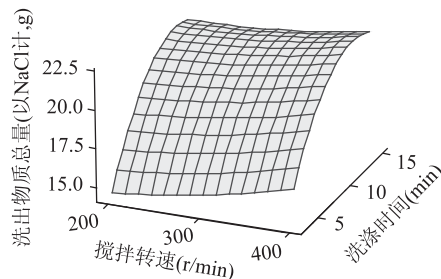


图 4 洗出物质总量与洗涤时间、搅拌转速的曲面图

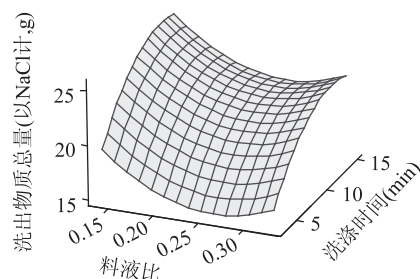


图 5 洗出物质总量与洗涤时间、料液比的曲面图

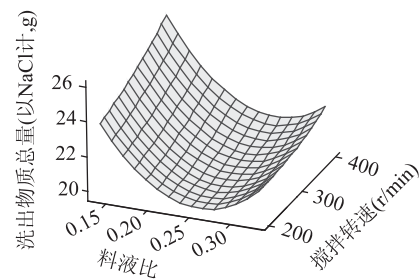


图 6 洗出物质总量与搅拌转速、料液比的曲面图

根据实验结果,以洗出物质总量为响应值进行优化,可以得到使洗出总量最大的优化条件为料液比为 1:7、转速为 400r/min、洗涤时间为 12min。

2.3 洗涤级数的确定

由前述实验分析可知,单次洗涤不能达到理想的洗涤效果,因此,在上述最佳条件下,进行多次洗涤,测试滤液的电导率、pH 和 TDS(以 NaCl 计)。洗涤次数与电导率、pH 和 TDS(以 NaCl 计)的关系曲线如图 7 所示。根据测得的各次洗涤滤液的 TDS(以 NaCl 计)和滤液体积可以计算出各次洗涤过程

中洗出物质总量以及其在整个洗涤过程中所占百分比。计算结果如表 5 所示。

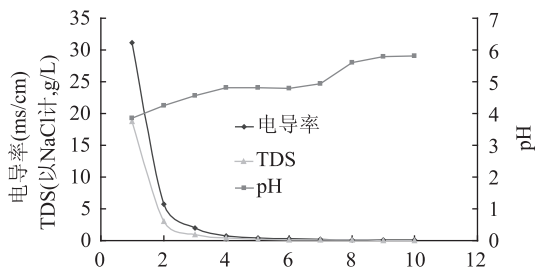


图 7 洗涤次数与电导率、TDS 及 pH 的关系曲线

由图 7 可见,滤液的电导率值及 TDS 值经过 4 次洗涤即可达到令人满意的程度。同时,从表 5 可见,第四次洗涤结束后,被洗出的物质累计已达 97.70%,而第五次的洗出物只有 0.74%。因此,洗涤级数为 4 即可满足洗涤要求。同时,由图 7 可见,洗涤次数越多,滤液的 pH 越接近 7,但经过 10 次洗涤后,滤液的 TDS 已降至 41.03mg/L,而 pH 仍为 5.821,说明滤液中的洗出物为强电解质,在较低浓度即能较大地影响溶液的 pH。

表 5 各次洗涤洗出物质总量及洗出百分比

洗涤次数	洗出物质总量 (以 NaCl 计,g)	洗出百分比 (%)
1	26.2206	79.08
2	4.2728	12.89
3	1.35352	4.08
4	0.54726	1.65
5	0.244552	0.74
6	0.186872	0.56
7	0.124138	0.37
8	0.094192	0.28
9	0.05663	0.17
10	0.057442	0.17
总计	33.158006	100

3 结论

3.1 通过单因素实验可知,搅拌转速越高,洗涤时间越长,料液比越大,洗涤效果越好。

3.2 通过 Box-Behnken 响应曲面优化实验得到该

(上接第 245 页)

包合法富集月见草籽油中 γ -亚麻酸的工艺进行回归分析和参数优化。

3 结论

3.1 通过响应面分析优化的尿素包合法富集超临界萃取月见草籽油中 γ -亚麻酸的最佳条件:包合温度为 -10°C 、尿素/混合脂肪酸 (w/w) 为 3:1、95% 乙醇/混合脂肪酸 (v/w) 为 8:1,包合时间为 15.6h,产品中 γ -亚麻酸含量可达 53.60%, γ -亚麻酸回收率达 94.48%。

3.2 尿素包合法富集超临界萃取月见草籽油中 γ -亚麻酸,条件温和、工艺简单、成本低廉,是制备高纯度 γ -亚麻酸的有效办法,为实现工业化生产提供了经济可行的工艺技术参考,具有广阔的前景。

方法下最佳洗涤条件为:搅拌转速 400r/min、料液比 1:7、洗涤时间 12min。

3.3 通过多次洗涤并测试洗涤液的电导率、pH 和 TDS,并计算得到洗出物质的百分比,得到了洗涤次数与 10 次洗涤洗出物质的百分比。确定最佳的洗涤级数为 4。

参考文献

- [1] 陈晓鸣,陈又清,张弘,等.紫胶虫培育与紫胶加工[M].北京:中国林业出版社,2008.
- [2] 凌关庭,唐述潮,陶民强.食品添加剂手册[M].第三版.北京:化学工业出版社,2003:864-865,1148-1161.
- [3] 甘瑾,张弘,马李一,等.纳米 SiO_x 漂白紫胶复合膜对椴柑常温贮藏品质的影响[J].食品科学,2009,30(18):385-388.
- [4] 甘瑾,张弘,马李一,等.漂白紫胶涂膜对苹果常温贮藏品质的影响[J].食品科学,2009,30(24):435-438.
- [5] 甘瑾,马李一,张弘,等.漂白紫胶涂膜对甜樱桃常温贮藏品质的影响[J].江苏农业学报,2009,25(3):650-654.
- [6] 甘瑾,马李一,张弘,等.漂白胶对芒果贮藏保鲜效果的研究[J].食品科学,2005,26(1):242-244.
- [7] 马李一,甘瑾,殷宁,等.天然涂膜保鲜剂对青脆李的贮藏保鲜作用[J].食品与发酵工业,2004(7):135-138.
- [8] 马李一,甘瑾,殷宁,等.中草药杀菌剂对李子的保鲜[J].东北林业大学学报,2004,32(6):58-63.
- [9] 马李一,殷宁,甘瑾,等.中草药杀菌剂对花红保鲜的研究[J].食品工业科技,2004,24(9):129-132.
- [10] 马李一,甘瑾,殷宁,等.纳米 SiO_x 在涂膜保鲜剂中的应用[J].北京林业大学学报,2004,24(6):98-101.
- [11] 唐莉英,郑华,张弘,等.不同紫胶产品及制作工艺对可食性紫胶包装膜性质的影响[J].食品工业科技,2009,30(5):289-292.
- [12] 潘永康.现代干燥技术[M].北京:化学工业出版社,1998:17-19.
- [13] 化学工程手册编辑委员会.化学工程手册(14)—萃取及浸取[M].北京:化学工业出版社,1989.
- [14] GB 8142-1987,紫胶产品取样方法[S].

参考文献

- [1] 李国栋,范伟,陆国浩,等.月见草油的研究概况[J].药学实践杂志,2003,21(3):171-173.
- [2] 周立新,黄凤洪,李文林,等. α -亚麻酸与 γ -亚麻酸[J].西部粮油科技,2000,25(6):46-48.
- [3] 翁新楚,董新伟,任国谱.脲包法在脂类分离技术中的应用[J].中国油脂,1994,19(6):40-44.
- [4] 杨文雄,高彦祥.响应面法及其在食品工业中的应用[J].中国食品添加剂,2005(2):68-71.
- [5] LI Q H, FU C L. Application of response surface methodology for extraction optimization of germinant pumpkin seeds protein [J]. Food Chemistry, 2005, 92(4):701-706.