

无水柠檬酸结块行为研究

张昭昭¹, 郝琳^{1,*}, 满云², 许贵珍², 周唯英², 卫宏远¹

(1.天津大学化工学院, 天津 300072;

2.中粮生物化学(安徽)股份有限公司, 安徽蚌埠 233000)

摘要:研究了不同空气相对湿度、温度、晶体粒径以及添加剂(甘油)对无水柠檬酸晶体结块行为的影响。结果表明, 空气相对湿度、温度以及添加剂(甘油)是主要影响因素。35℃下低于临界相对湿度(约75%)或温度高于晶型转换温度(约36.6℃)时储存晶体不会结块。此外, 添加1%(wt)的甘油也能阻止结块现象的发生。通过运用光学显微镜、扫描电镜(SEM)及差示扫描量热仪(DSC)对结块产品进行分析认为, 无水柠檬酸的结块机理为无水酸向一水酸的晶型转化过程中, 水分的吸收和挥发造成了晶体的溶解-重结晶并形成晶桥。

关键词:柠檬酸, 结块, 晶型转化, 晶桥

Study on the caking behavior of anhydrous citric acid

ZHANG Zhao-zhao¹, HAO Lin^{1,*}, MAN Yun², XU Gui-zhen², ZHOU Wei-ying², WEI Hong-yuan¹

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2.AnHui COFCO Biochemical Co., Ltd., Bengbu 233000, China)

Abstract: The caking behavior of anhydrous citric acid under different experimental conditions including relative humidity (RH), temperature, crystal particle size, and the addition of glycerin were investigated. The results showed that the effect of RH, temperature and the presence of glycerin were of importance. Caking behavior could not be observed when the RH was lower than 75% at 35℃ or the temperature was higher than the conversion temperature (about 36.6℃). Moreover, the addition of 1% (wt) glycerin could also prevent the caking of citric acid. Comparing the results of microscopy, scanning-electron microscopy (SEM) and differential scanning calorimeter (DSC), the caking behavior could be explained by the formation of solid bridge which was caused by the dissolution of anhydrous citric acid and the recrystallization of monohydrate citric acid during the conversion process.

Key words: citric acid; caking behavior; conversion process; solid bridge

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2012)13-0114-04

晶体产品在贮存和运输过程中常常产生结块现象^[1]。结块不仅给生产者、销售者和使用者带来许多不便,也使得晶体类产品溶解度下降、感官质量降低、质量变劣,严重影响到产品的销售和使用。绝大多数晶体类物质具有易结块的特性,尤其是在湿热季节、长期存放、堆包挤压时结块更为明显^[2],防结块性能已成为晶体产品质量的重要指标。国内外有很多学者研究了晶体的结块性能,刘晓庚^[3]等人从理论上讨论了晶体类食品添加剂结块的成因;Fitzpatrick^[4]比较了脱脂奶粉、无定形麦芽糖以及食盐晶体的结块性能;Tanaka^[4]和Wahl等^[5]运用了不同模型来估算粉末产品的结块强度,进而理解结块行为;Gilbert^[6]通过尿素的快速结块实验,认为高温和由高到低的湿度循环是引起结块的主要原因;Abu-hardan^[7]等研究了湿气和油分存在时小麦和玉米面粉的结块性能,结果表明,湿度较低时加入油分可以阻止水分迁移到粉末内

部,进而降低结块;Sjolin^[8]研究了硝酸铵颗粒的结块机理,认为硝酸铵晶型相转变时的固体溶解和重结晶是引起结块的主要原因。对无水柠檬酸,其在贮藏和运输过程中晶体会发生严重结块,这已经成为行业内亟待解决的问题,且目前国内外还没有学者系统地对影响柠檬酸结块的因素进行研究。本研究考察了不同空气相对湿度、温度、晶体粒径以及甘油的添加对无水柠檬酸结块行为的影响,进而探索柠檬酸的结块机理,为工业生产中的无水柠檬酸贮藏条件的确定提供理论数据和技术指导。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

无水柠檬酸 中粮生物化学(安徽)股份有限公司,分别过60、35、26、14目筛以获得不同粒径;乙腈 天津市光复经济化工研究所,分析纯;无水氯化钠、氯化镁、氯化锂、溴化钠、甘油 天津大茂化学试剂厂,分析纯。

电子分析天平JHS-2190 上海上平仪器公司;磁力搅拌器EMS-4E 天津市欧诺仪器仪表有限公

收稿日期:2011-12-15 * 通讯联系人

作者简介:张昭昭(1987-),女,硕士研究生,研究方向:药物结晶。

司;真空恒温干燥箱DZF-6020 上海博讯实业有限公司;光学显微镜 SZ61型,Olympus公司;DSC204差示扫描量热仪 配有NETZSCH铝坩埚,保护气氮气的流速为150mL/min,样品质量10mg左右,温度范围25~170℃,升温速率10℃/min,梅特勒-托利多仪器有限公司;X-650扫描电子显微镜 日本日立公司。

1.2 实验方法

1.2.1 实验步骤 根据表1配制35℃下不同盐的饱和溶液并将其密封放置在真空恒温干燥箱中,获得不同的空气相对湿度;放置24h之后,分别称取相同质量的不同粒径无水柠檬酸晶体于相同规格的烧杯中,将烧杯置于无水柠檬酸结块实验装置(如图1所示),密封塑料瓶中,使烧杯中的晶体处于恒定的相对湿度;每隔24h称重一次,计算柠檬酸在不同相对湿度下的吸湿量;15d之后,将烧杯中吸湿后的柠檬酸晶体取出,为避免晶体在空气中发生晶型转化,选用对柠檬酸溶解度小且易挥发的乙腈溶剂洗涤晶体,真空抽滤,然后用光学显微镜、SEM以及DSC分析;改变实验温度,重复上述步骤,研究40℃时柠檬酸的结块性能。

表1 不同饱和盐溶液在不同温度下对应的空气相对湿度(%)^[9]

温度	氯化锂	氯化镁	溴化钠	氯化钠	氯化钾	纯水
35℃	11	32	54	75	82	100
40℃	11	32	53	75	82	100

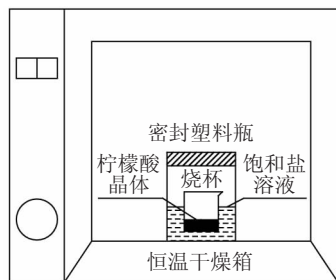


图1 实验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2.2 实验条件 Mauer等^[10]提出25℃时,无水柠檬酸的临界相对湿度为74%~75%,且随温度变化不显

表2 无水柠檬酸结块研究实验条件

Table 2 Caking experimental conditions of anhydrous citric acid

实验号	温度(℃)	空气相对湿度(%)	晶体粒度(目)	甘油(%, wt)
1	35	11	35~26	无
2	35	32	35~26	无
3	35	54	35~26	无
4	35	82	35~26	无
5	35	100	35~26	无
6	35	75	35~26	无
7	35	75	60~35	无
8	35	75	26~14	无
9	35	75	35~26	1
10	35	100	35~26	1
11	40	54	35~26	无
12	40	75	35~26	无

著。本研究以75%作为无水柠檬酸的临界相对湿度,共设计了12组实验(如表2),考察了不同温度、空气相对湿度、晶体粒径以及甘油的添加对无水柠檬酸结块行为的影响。

2 结果与讨论

2.1 不同实验条件对无水柠檬酸晶体吸湿性能的影响

晶体产品的结块主要是按照吸湿→颗粒表面溶解→水分蒸发重结晶→颗粒间桥接的顺序进行循环,经过一定时间而结块^[11]。由此可知,吸湿是导致晶体结块的直接原因,因此首先讨论了无水柠檬酸晶体在不同条件下的吸湿性能。

2.1.1 相对湿度对无水柠檬酸晶体吸湿性能的影响

为考察不同相对湿度对无水柠檬酸晶体吸湿性能的影响,共进行了6组实验(实验号1~6),结果如图2所示。由图2可知,当空气相对湿度低于75%时,无水柠檬酸晶体在35℃下贮藏15d后,晶体基本不吸湿;反之,晶体大量吸湿,且相对湿度越高,吸湿越严重。

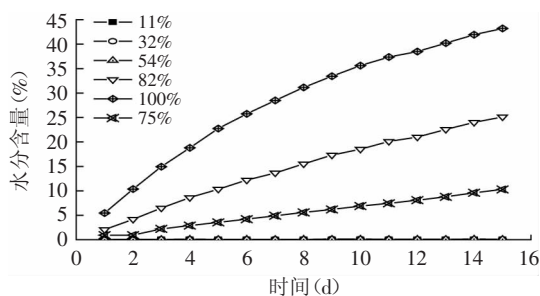


图2 空气相对湿度对无水柠檬酸吸湿性的影响

Fig.2 Effect of RH on the hygroscopicity of anhydrous citric acid

2.1.2 粒径对无水柠檬酸晶体吸湿性能影响 由2.1.1可知,当空气相对湿度高于75%时,晶体大量吸湿。为考察粒径对柠檬酸晶体吸湿性能的影响,共进行了3组实验(实验号6~8)。由图3可知,35℃下,空气相对湿度为75%时,粒径对无水柠檬酸晶体的吸湿性能影响不明显。

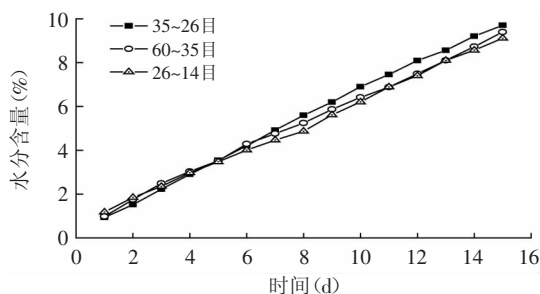


图3 粒径对无水柠檬酸吸湿性能的影响

Fig.3 Effect of particle size on the hygroscopicity of anhydrous citric acid

2.1.3 甘油对无水柠檬酸晶体吸湿性能的影响 为考察甘油的添加对无水柠檬酸晶体吸湿性能的影响,设计了两组实验(实验号9~10),结果见图4。对比相同条件下没有添加甘油的吸湿结果(实验号6~5)发现,加入甘油之后,吸湿程度并未减少。

2.1.4 温度对无水柠檬酸晶体吸湿性能的影响 由

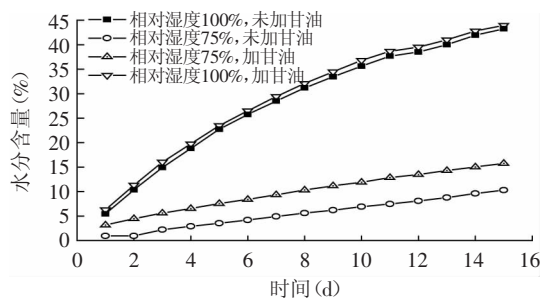


图4 甘油的添加对无水柠檬酸吸湿性能的影响

Fig.4 Effect of the addition of glycerin on the hygroscopicity of anhydrous citric acid

于温度通常是影响晶体吸湿性能的主要因素,因此设计了两组实验(实验号11~12),结果见图5。对比相同条件下35℃(实验号3和6)的实验结果发现,临界相对湿度(75%)以下,在不同温度下储存,晶体都不吸湿;而在临界相对湿度时,晶体大量吸湿,且温度越高,吸湿越严重。

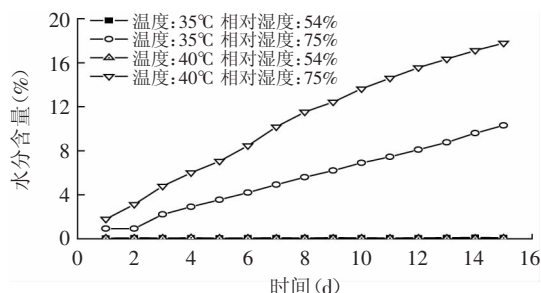


图5 温度对无水柠檬酸吸湿性能的影响

Fig.5 Effect of the temperature on the hygroscopicity of anhydrous citric acid

2.2 不同实验条件对无水柠檬酸晶体结块性能的影响

储存15d后,观察不同的实验条件下无水柠檬酸的结块情况,实验结果如表3所示。对照表2和表3可以看出,35℃时,无水柠檬酸晶体在低于临界相对湿度以及甘油存在的情况下不会结块;40℃时,无水酸晶体在54%和75%的相对湿度下储存都不会结块。

表3 不同条件下无水柠檬酸的结块情况

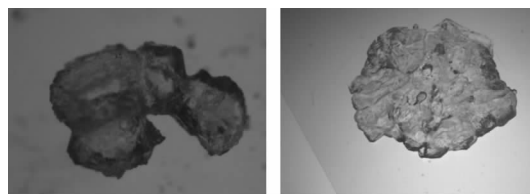
Table 3 Caking behavior of anhydrous citric acid under different conditions

实验号	结块情况	实验号	结块情况
1	未结块	7	部分结块
2	未结块	8	部分结块
3	未结块	9	未结块
4	严重结块	10	全部溶解
5	全部溶解	11	未结块
6	部分结块	12	未结块

2.2.1 相对湿度对无水柠檬酸晶体结块性能的影响

由表3(实验号1~6)可以看出,35℃下,在不同的空气相对湿度下贮藏15d后,无水柠檬酸的结块程度不同。当空气相对湿度低于75%时,无水柠檬酸晶体未结块;而相对湿度高于75%时,晶体发生了不同程度的结块,且相对湿度越大,结块越严重,光学显微镜

晶体照片如图6所示。



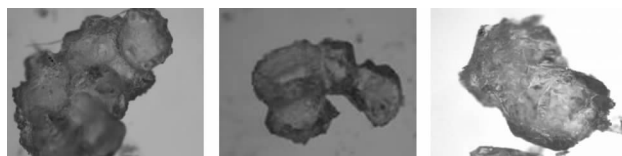
(a) 相对湿度为75%

(b) 相对湿度为82%

图6 不同相对湿度下结块的无水柠檬酸晶体显微镜照片

Fig.6 Microscopic pictures of caked anhydrous citric acid crystals under different RH

2.2.2 粒径对无水柠檬酸晶体结块性能的影响 由表3(实验号6~8)可以看出35℃下,空气相对湿度为75%时,不同粒径的无水柠檬酸晶体均有不同程度的结块,差别不明显,其光学显微镜晶体照片如图7所示。



(a) 60~35目

(b) 35~26目

(c) 26~14目

图7 不同粒径的无水柠檬酸晶体结块显微镜照片

Fig.7 Microscopic pictures of caked anhydrous citric acid crystals with different particle sizes

2.2.3 甘油对无水柠檬酸晶体结块性能的影响 由表3(实验号9和10对比实验号6和5)可以看出相同条件下加入1%(wt)的甘油后,可以防止无水柠檬酸晶体结块,其光学显微镜晶体照片如图8(b)所示。从图8中可以看出,加入甘油储存后虽然晶体表面变得粗糙,但是它原本的棱角依然存在,并未结块。



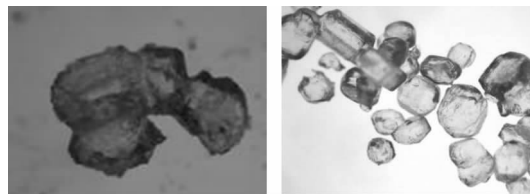
(a) 储存前

(b) 加甘油储存后

图8 无水柠檬酸晶体加入甘油前后的显微镜照片

Fig.8 Microscopic pictures of anhydrous citric acid crystals before and after adding glycerin

2.2.4 温度对无水柠檬酸晶体结块性能的影响 由表2和表3(实验号11~12对比实验号3和6)可以看出75%的相对湿度下,相同粒径的晶体在35℃储存后有



(a) 35℃

(b) 40℃

图9 不同温度下储存后无水柠檬酸晶体显微镜照片

Fig.9 Microscopic pictures of anhydrous citric acid crystals after storage at different temperatures

一定程度的结块,而40℃时储存15d后,晶体未发生结块现象。其显微镜照片对比如图9所示。由此可以推断,温度是影响无水柠檬酸结块的最重要因素。

2.3 无水柠檬酸的结块原因分析

由柠檬酸和水的二元体系相图^[12]可知,无水柠檬酸和一水柠檬酸的晶型转化温度为36.6℃,且相转变温度以下时一水酸为稳定形式。分析温度对无水柠檬酸结块性能的影响可以看出,40℃时,无水柠檬酸晶体处于其热力学稳定状态时,在75%的相对湿度下储存,晶体吸湿但不结块;35℃贮存时,无水柠檬酸极易吸收空气中的水分转化成一水柠檬酸,从而导致结块现象。为了证明这个结论,对储存15d后的结块和未结块的晶体产品进行晶型含量和晶体形貌的分析。图10中显示的分别为无水柠檬酸和一水柠檬酸的DSC曲线。

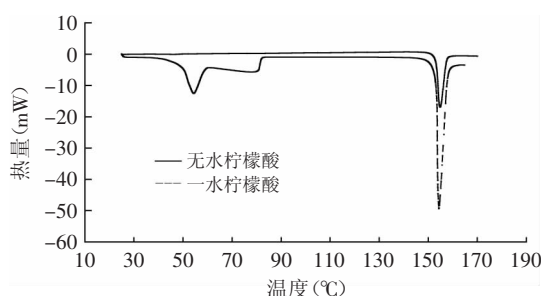


图10 柠檬酸晶体的DSC曲线

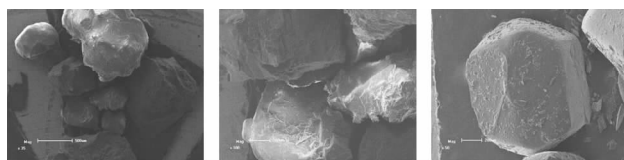
Fig.10 DSC curves of citric acid

对比无水酸和一水酸的DSC曲线,可知一水柠檬酸在50~100℃之间有两个脱水峰。Caillet等^[13]提出脱水峰所包含的热焓值与一水柠檬酸的含量成正比。实验测量得到纯一水柠檬酸DSC曲线脱水峰包含的热焓平均值为203.79J/g。用DSC分析不同实验条件下储存后的晶体,对其脱水峰进行积分,可得到一水柠檬酸的脱水焓;进而计算出一水酸在无水和一水晶体混合物中的质量百分含量,其结果列于表4。对照表3和表4可以看出,结块的晶体都发生了不同程度的晶型转化,实验号4严重结块的晶体产品晶型转化率甚至达到81.11%;而未结块的晶体全部为无水柠檬酸,没有发生晶型转化。从而可以确定无水柠檬酸的结块是由吸湿引起的晶型转化所致。

表4 不同条件下储存后晶体的一水柠檬酸含量

Table 4 Citric acid monohydrate content of crystals after storage under different conditions

实验号	4	6	7	8	9	11	12
脱水热焓值(J·g ⁻¹)	165.3	147.47	102.02	132.38	0	0	0
一水酸质量分数(%)	81.11	72.36	50.06	64.96	0	0	0



(a)实验号6

(b)实验号7

(c)实验号12

图11 无水柠檬酸晶体SEM照片

Fig.11 SEM pictures of anhydrous citric acid crystals

进一步用SEM观察对比结块和未结块的晶体,实验结果如图11所示。对比图11中结块的(a)、(b)和未结块(c)的柠檬酸晶体,可以明显地看出结块后的晶体产品原本的锋利边缘消失,最初的晶体结构变形,彼此之间粘连在一起。

3 结论

不同温度下,在低于临界相对湿度的条件下储存,晶体基本不吸湿也不会结块。35℃时(相转变温度点以下),在高于临界相对湿度的空气中储存,无水柠檬酸晶体大量吸湿并发生晶型转化,转化过程中由于体积膨胀和溶解-重结晶过程,在最初规则的无水酸晶粒间形成晶体桥,导致结块。随着晶型转化的不断进行,原本的晶体结构逐渐消失,形成不规则的晶体,结块现象加重。40℃时(在相转变温度点以上),无水柠檬酸处于热力学稳定状态,在75%的空气相对湿度下储存,吸湿来溶解,水分没有进入晶格,不会发生晶型转化,也不会结块。此外,甘油的存在可以阻止晶型转化,进而阻止晶体的进一步结块。由此可见,晶型转化是无水柠檬酸结块的主要原因,如何有效地防止晶型转化,是控制结块问题的关键。

参考文献

- [1] 丁绪淮,谈道. 工业结晶[M]. 北京:化学工业出版社,1985:186.
- [2] 刘晓度,钱小华,陈梅梅. 晶体类食品结块的成因分析与防止措施[J]. 化学与生物工程,2009,26(11):16-19.
- [3] J J Fitzpatrick, N Descamps, K O'Meara. Comparing the caking behaviours of skim milk powder, amorphous maltodextrin and crystalline common salt[J]. Powder Technology, 2010, 204: 131-137.
- [4] Tatsuo Tanaka. Evaluating the caking strength of powders[J]. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1978, 17(3): 241-246.
- [5] M Wahl, U Bröckel, L Brendel. Understanding powder caking: Predicting caking strength from individual particle contacts[J]. Powder Technology, 2008, 188: 147-152.
- [6] Richard L, Gilbert Jr, Paul W Knapp. Development of an accelerated caking test for urea[J]. J AGR Food Chem, 1970, 18(3): 397-399.
- [7] Madian Abu-hardan, Sandra E Hill. Handling properties of cereal materials in the presence of moisture and oil[J]. Powder Technology, 2010, m198: m16-24.
- [8] Christer Sjolín. Mechanism of caking of ammonium nitrate (NH₄NO₃) prills[J]. J AGR Food Chem, 1972, 20(4): 895-900.
- [9] 朱文学. 食品干燥原理与技术[M]. 北京:科学出版社,2009.
- [10] Lisa J Mauer, Lynne S Taylor. Deliquescence of pharmaceutical systems[J]. Pharmaceutical Development and Technology, 2010, 15(6): 582-594.
- [11] 范金石,徐桂云,殷钰. 晶体产品的结块与防止[J]. 山东化工, 1999(3): 28-30.
- [12] 金其荣,张继民,徐勤. 有机酸发酵工艺学[M]. 北京:中国轻工业出版社,1989.
- [13] Alexandre Cailliet, Francis Puel, Gilles Fevotte. Quantitative in situ monitoring of citric acid phase transition in water using Raman spectroscopy[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47: 377-382.