

无毒食品防腐剂丙酸钙的制备

高新¹, 杨德玉², 王小刚¹, 李峰¹, 梅笑冰¹, 范峥¹

(1.西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2.西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710069)

摘要:以牡蛎壳为原料, 采用常温常压直接法制备无毒食品防腐剂丙酸钙。在对水壳比、壳酸比、反应时间、中和时间等单因素试验的基础上, 利用响应面分析法(response surface method, RSM)对影响丙酸钙产品纯度的工艺条件进行优化研究。结果表明, 最优条件为牡蛎壳粉粒径为 0.149mm、水壳比(水与壳粉质量比)16.7、壳酸比(壳粉与丙酸质量比)1.08、常温反应 172min, 反应后调节 pH7~8、中和时间 38min, 进行验证实验, 丙酸钙的含量达到 99.61%。

关键词:牡蛎壳; 丙酸钙; 响应面分析法

Preparation of A Food-grade Preservative, Calcium Propionate

GAO Xin¹, YANG De-yu², WANG Xiao-gang¹, LI Feng¹, MEI Xiao-bing¹, FAN Zheng¹

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: A new technology for producing calcium propionate from oyster shell under normal pressure and temperature was studied. Based on the single factor tests of water/shell ratio, shell-acid ratio, reaction time and neutralization time, the optimum production conditions were determined by response surface methodology (RSM) as follows: particle diameter of oyster shell 0.125—0.160 mm, water/shell ratio 16.7, shell/acid ratio 1.08, reaction time under normal temperature 172 min, pH of solution after reaction adjusted to 7—8, and neutralization time 38 min. The verification test showed that the content of calcium propionate reached 99.61%.

Key words: oyster shell; calcium propionate; response surface methodology

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2009)16-0089-05

丙酸钙是一种新型无毒食品防腐剂^[1-2]。它的防腐保鲜奇效使它被广泛用作面包、西点、酱油、水果和糕点等的防腐保鲜, 且已被美国、欧盟、法国、英国、德国及中国等国家允许使用, 需求量逐年增加^[3]。丙酸钙的制备方法主要有直接法和间接法^[4-6]。间接法是将石灰石等钙源高温煅烧制成生石灰后再与丙酸反应, 能耗高、成本高、污染大。直接法是碳酸钙直接与丙酸反应, 过程无污染, 能耗相对较小。

我国海岸线漫长, 贝类资源极为丰富。目前我国对牡蛎等海产贝类资源的开发主要是加工其可食用部分, 大量的海产品壳则作为垃圾被丢弃, 对环境造成严重污染。目前国内对牡蛎壳的资源化利用亟待提高。由于牡蛎壳中含有 95% 的碳酸钙^[7], 因此, 牡蛎壳可以作为钙源来生产丙酸钙。

研究探索一条以废弃牡蛎壳为原料, 常温常压直接法制备无毒食品防腐剂丙酸钙的工艺路线, 该方法简单、能耗低、无污染, 以期对解决沿海地区牡蛎壳所

造成的严重污染问题有所帮助。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

牡蛎壳粉(粉碎至粒径 0.120~0.380mm) 市购。

丙酸(AR) 天津科密欧化学试剂有限公司; 催化剂 HO 自制; 氢氧化钙(AR) 西安化学试剂厂; 钙-羧酸钠盐(AR) 中国医药集团(上海)化学试剂公司。

1.2 仪器与设备

AE240 双量程电子分析天平 Mittler-toledo 公司; SHZ-D(III)型循环水式真空泵 巩义市予华仪器有限责任公司; JJ-1 型搅拌机 金坛市富华仪器有限公司; FW100 型高速万能粉碎机 无锡泰斯特仪器有限公司; 101A-3 型烘箱 上海市实验仪器总厂。

1.3 制备方法

将牡蛎壳经预处理之后粉碎至 0.149mm, 在催化剂

收稿日期: 2008-07-31

作者简介: 高新(1951—), 女, 教授, 研究方向为食品功能材料。E-mail: gaixin@nwu.edu.cn

HO 的作用下,与丙酸常温常压反应 172min,反应完成后的溶液加碱调节 pH7~8,继续搅拌 30min。之后将物料抽滤、浓缩、干燥,即得丙酸钙产品。

1.4 实验方法

首先由单因素试验确定牡蛎壳粉粒径、水壳比(水与壳粉质量比)、壳酸比(壳粉与丙酸质量比)、反应温度、反应时间、中和时间等因素对产品丙酸钙含量的影响关系,然后用响应面设计法(response surface method, RSM)对影响较大的因素进行综合分析,探究其交互影响关系并得到最优工艺条件。

2 结果与分析

2.1 单因素试验结果与分析

2.1.1 牡蛎壳粉粒径对丙酸钙含量的影响

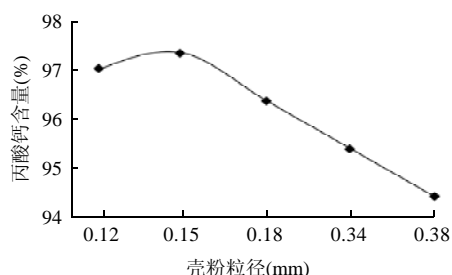


图1 牡蛎壳粉粒径对丙酸钙含量的影响

Fig.1 Effects of particle size of oyster shell on content of calcium propionate

由图1可知,丙酸钙含量随牡蛎壳粉粒径的增大,在0.120~0.149mm范围内变化不大,当粒径大于0.149mm后,含量明显降低,因此选择0.149mm为反应的最适宜粒径条件。

2.1.2 壳酸比(壳粉与丙酸质量比)的选择

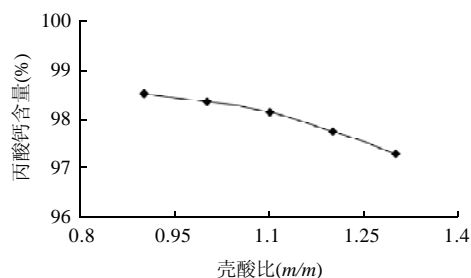


图2 壳酸比对丙酸钙含量的影响

Fig.2 Effects of ratio of shell to acid on content of calcium propionate

由图2可知,随着牡蛎壳投料量的增加,丙酸钙含量略有降低,这是因为增加了牡蛎壳投料量,牡蛎壳中含有的Na、K、Mg、Al、Fe、Cl、Si等化学杂质生成可溶性丙酸盐或以相应的离子进入到丙酸钙产

品中去,致使含量指标略有降低。所以牡蛎壳投料量有一个最佳范围。实验表明壳酸比取0.9~1.1之间较好。

2.1.3 水壳比(水与壳粉的质量比)对丙酸钙含量的影响

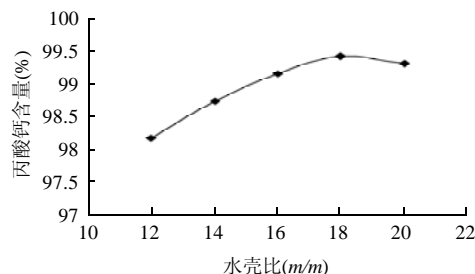


图3 水壳比对丙酸钙含量的影响

Fig.3 Effects of ratio of water to oyster shell on content of calcium propionate

由图3可知,水壳比太小会导致反应物料中产物丙酸钙的浓度太大,使反应体系的溶液易达到饱和,不利于反应向生成丙酸钙的方向进行,因此增大水壳比有利于反应向生成丙酸钙的方向进行;水壳比太大会降低丙酸的浓度,加大浓缩工作量,造成不必要的能耗。因此,水壳比有一个最佳区间,由实验结果可知水壳比在16~20之间较好。

2.1.4 反应时间对丙酸钙含量的影响

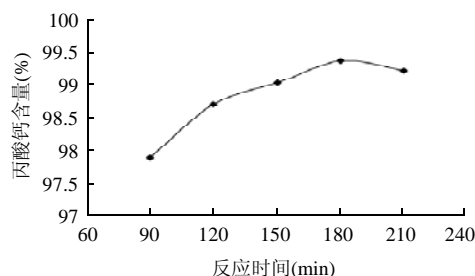


图4 反应时间对丙酸钙含量的影响

Fig.4 Effects of reaction time on content of calcium propionate

由图4可知,丙酸钙含量随着反应时间的增加而增大,达到一定的反应时间后,再增加反应时间,丙酸钙的含量变化不大。反应时间在120min以下反应不完全,而反应时间在180min左右时反应基本完全,考虑到丙酸充分利用,故适当延长反应时间,选150~210min为宜。

2.1.5 反应温度对丙酸钙含量的影响

由图5可知,反应温度升高使分子运动速度加快,分子间碰撞几率增加,且温度升高,有利于CO₂气体的溢出,促使反应向生成丙酸钙的方向进行。但温度升高的同时丙酸和水分蒸发加快,造成原料损耗,从而影响丙酸和牡蛎壳反应的完全程度及产率。所以以常温为最佳反应温度条件。既可降低能耗,又可简化设

备,降低设备投资费用。

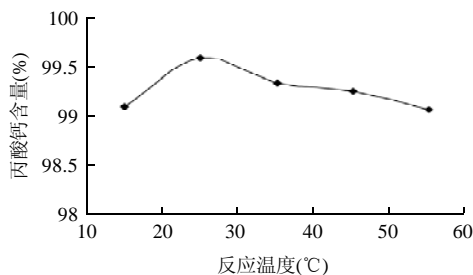


图5 反应温度对丙酸钙含量的影响

Fig.5 Effects of reaction temperature on content of calcium propionate

2.1.6 中和时间对丙酸钙含量的影响

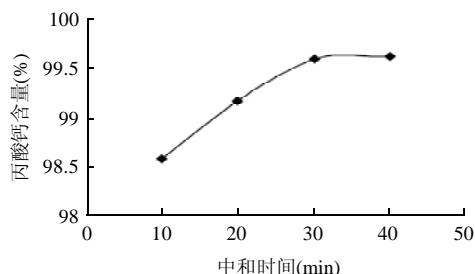


图6 中和时间对丙酸钙含量的影响

Fig.6 Effects of neutralization time on content of calcium propionate

由图6可知,用氢氧化钙调节溶液pH值后,随着中和搅拌时间的增加,丙酸钙的含量略有提高,这是因为金属粒子在碱性条件下形成沉淀被除去。若中和时间太短,加入的氢氧化钙未能与金属离子发生絮凝,丙酸钙含量未见提高。故选取中和时间20~40min为宜。

2.2 响应面试验

2.2.1 响应面分析因素水平的选取

由单因素试验可知,壳粉粒径和反应温度对丙酸钙含量影响不大,从经济角度考虑确定水壳比、壳酸比、反应时间和中和时间为主要因素。根据RSM中心试验设计原理^[8-9],采用四因素三水平的响应面分析因素与水平表,见表1。

表1 响应面分析因素与水平

Table 1 Variables and levels in the four-variable/three-level response surface design

水平	因素			
	X_1 水壳比(m/m)	X_2 壳酸比(m/m)	X_3 反应时间(min)	X_4 中和时间(min)
1	12	0.9	150	20
2	16	1.0	180	30
3	20	1.1	210	40

2.2.2 响应面分析方案及结果

响应面分析方案及试验结果和方差分析分别见表

2、3。试验号1~16为析因试验,试验号17~21为中心试验。21个试验点分为析因点和零点,其中析因点为自变量取值在 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 所构成的三维顶点;零点为区域的中心点,零点试验重复5次,用以估计试验误差。RSM软件对所得试验数据进行回归分析,分析结果见表3。

表2 响应面分析方案及试验结果

Table 2 Arrangement and results of the four-variable/three-level response surface central composite design

试验号	水壳比(m/m)	壳酸比(m/m)	反应时间(min)	中和时间(min)	丙酸钙含量(%)
1	20	1.10	210.00	20.00	98.12
2	20	1.10	150.00	20.00	97.24
3	20	0.90	210.00	40.00	99.27
4	12	1.10	150.00	40.00	97.58
5	20	0.90	150.00	40.00	98.82
6	12	0.90	210.00	20.00	98.69
7	12	1.10	210.00	40.00	98.43
8	12	0.90	150.00	20.00	98.25
9	9.27	1.00	180.00	30.00	96.76
10	22.73	1.00	180.00	30.00	98.59
11	16	0.83	180.00	30.00	99.52
12	16	1.17	180.00	30.00	98.78
13	16	1.00	129.60	30.00	97.61
14	16	1.00	230.40	30.00	99.14
15	16	1.00	180.00	13.18	98.87
16	16	1.00	180.00	46.82	99.45
17	16	1.00	180.00	30.00	99.46
18	16	1.00	180.00	30.00	99.63
19	16	1.00	180.00	30.00	99.41
20	16	1.00	180.00	30.00	99.54
21	16	1.00	180.00	30.00	99.36

表3 丙酸钙含量的回归模型方差分析表

Table 3 Variance analysis of regression equation model with content of calcium propionate as a function

方差来源	平方和	自由度	均方	F值	P值
模型	13.74	14	0.98	51.34	<0.0001
X_1	1.67	1	1.67	87.61	<0.0001
X_2	0.27	1	0.27	14.33	0.0091
X_3	1.97	1	1.97	103.32	<0.0001
X_4	0.17	1	0.17	8.80	0.0251
X_1X_2	0.0092	1	0.0092	0.48	0.5147
X_1X_3	0.0002	1	0.0002	0.010	0.9219
X_1X_4	0.19	1	0.19	9.78	0.0204
X_2X_3	0.088	1	0.088	4.61	0.0753
X_2X_4	0.77	1	0.77	40.21	0.0007
X_3X_4	0.00005	1	0.00005	0.0026	0.9609
X_1^2	5.75	1	5.75	301.08	<0.0001
X_2^2	0.15	1	0.15	7.67	0.0325
X_3^2	2.08	1	2.08	108.81	<0.0001
X_4^2	0.14	1	0.14	7.13	0.0370
残差	0.11	6	0.019		
失拟误差	0.069	2	0.034	3.01	0.1595
纯误差	0.046	4	0.011		
总误差	13.85	20			

经响应面软件对各因素回归拟合后, 得到回归方程:

$$Y=99.46+0.54X_1-0.22X_2+0.38X_3+10.17X_4-0.053X_1X_2-0.005X_1X_3+0.24X_1X_4+0.10X_2X_3+0.48X_2X_4-0.0025X_3X_4-0.62X_1^2-0.099X_2^2-0.37X_3^2-0.095X_4^2$$

从表3可以看出, 用上述回归方程描述各因素与响应值之间的关系时, 其因变量和全体自变量之间的线性关系显著($r=10.9921$), 同时响应面回归程序计算出的失拟误差表现为不显著, 方程对实验拟合情况好, 实验误差小, 这进一步说明各因素值和响应值之间的关系可以用二次项模型来函数化, 可用该回归方程代替实验真实点对实验结果进行分析。回归方程各项的方差分析结果还表明, 方程一次项、部分二次项的影响都是显著的, 因此, 各试验因素对响应值的影响不是简单的线性关系。

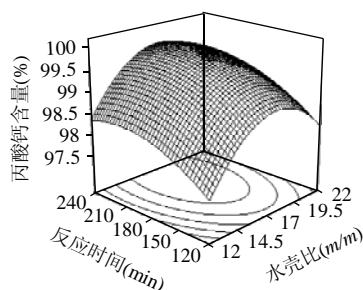


图7 X_1 和 X_3 对丙酸钙含量影响的响应面图

Fig.7 Response surface plot showing effects of X_1 and X_3 on content of calcium propionate

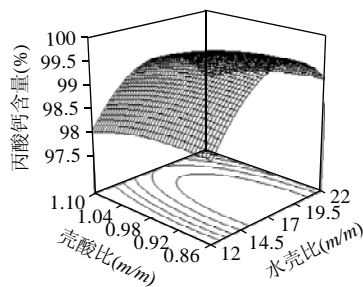


图8 X_1 和 X_2 对丙酸钙含量影响的响应面图

Fig.8 Response surface plot showing effects of X_1 and X_2 on content of calcium propionate

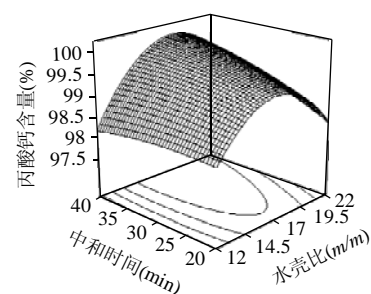


图9 X_1 和 X_4 对丙酸钙含量影响的响应面图

Fig.9 Response surface plot showing effects of X_1 and X_4 on content of calcium propionate

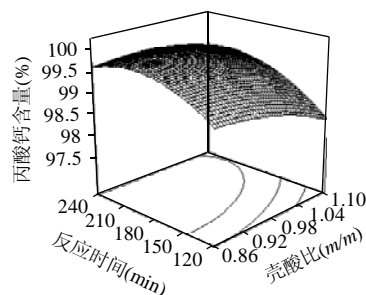


图10 X_2 和 X_3 对丙酸钙含量影响的响应面图

Fig.10 Response surface plot showing effects of X_2 and X_3 on content of calcium propionate

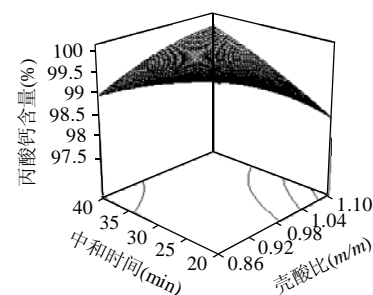


图11 X_2 和 X_4 对丙酸钙含量影响的响应面图

Fig.11 Response surface plot showing effects of X_2 and X_4 on content of calcium propionate

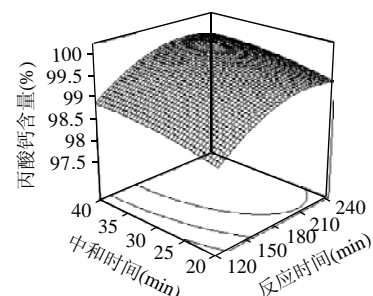


图12 X_3 和 X_4 对丙酸钙含量影响的响应面图

Fig.12 Response surface plot showing effects of X_3 and X_4 on content of calcium propionate

图7~12为丙酸钙含量对应于各因素的响应面图, 从图7~12可以看出, 4个对响应值丙酸钙含量有影响的因素中, 以反应时间和水壳比对丙酸钙产品含量影响显著, 表现为曲线较陡; 壳酸比和中和时间的影响次之, 表现为曲线较为平滑, 响应值变化较小。

用响应面分析法优化丙酸钙制备工艺条件, 经曲面拟和后, 得到最佳的工艺条件为水壳比16.7、壳酸比1.08、反应时间171.76min、中和时间38min, 此时预期的丙酸钙含量为99.68%。为了检验预测结果是否与真实情况相一致, 以曲面拟和的理论最佳条件为操作条件, 进行三组重复的验证实验。结果表明, 在最优条件下丙酸钙含量平均为99.61%, 结果高于前面任一条件下的数

据, 且与预测的最大值很接近。因此, 在该工艺条件下实验结果比较稳定, 重现性良好, 同时也证明响应面设计的可靠性。

3 结 论

以废弃牡蛎壳为原料, 采用常温常压直接法制备无毒食品防腐剂丙酸钙, 方法简单、能耗低、绿色环保, 可在一定程度上解决沿海地区牡蛎壳所造成的污染。通过单因素和响应面试验确定了最佳的反应条件: 牡蛎壳粉粒径 0.149mm、水壳比 16.7、壳酸比 1.08、常温反应 172min、反应后调节 pH7~8、中和时间 38min。丙酸钙的平均含量达到 99.61%。

参考文献:

- [1] 赵电波, 陈必春, 张小利, 等. 新型食品防腐剂[J]. 食品与药品, 2007, 9(3): 69-71.
- [2] 张坤生, 刘晨, 任云霞. 复配型防腐剂延长巴氏杀菌鸡肉香肠货架期的研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 430-433.
- [3] 张彬, 周武, 邓丹雯. 食品级丙酸钙生产新工艺[J]. 江西食品工业, 2004(2): 12-13.
- [4] 刘军. 充分利用新疆优势资源发展丙酸钙民族产业[J]. 新疆化工, 2006(1): 13-14.
- [5] 王岁楼, 李和平, 王晓君. 利用氧化钙为钙剂制备食品添加剂丙酸钙的反应条件研究[J]. 郑州粮食学院学报, 1998, 19(1): 24-27.
- [6] 杨琼, 张来. 新丙酸钙的合成[J]. 化工时刊, 2005, 19(7): 25-26.
- [7] YOON G L, KIM B T, KOM B O, et al. Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell[J]. Waste Management, 2003(23): 825-834.
- [8] BOX G E P, HUNTER W G. Statistics for experiments: an introduction to design, data analysis and model building[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1990.
- [9] 费荣昌. 试验设计与数据处理[M]. 4版. 无锡: 江南大学出版社, 2001.