

响应曲面法漂白紫胶微波-真空干燥工艺研究

于连松^{1,2}, 张弘¹, 郑华¹, 周梅村², 陈晓鸣¹, 陈军¹, 张雯雯¹

(1. 中国林业科学研究院 资源昆虫研究所, 国家林业局特色森林资源工程技术研究中心, 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:为提高漂白紫胶产品质量及生产效率,采用微波-真空干燥漂白紫胶研究了不同压强、微波功率和干燥时间对漂白紫胶产品颜色指数和含水率的影响,用响应曲面法(RSM)设计试验并建立了该工艺条件的拟合方程。结果表明,拟合方程的拟合度较高,所建立的数学模型可以用于描述漂白紫胶的微波-真空干燥。漂白紫胶微波-真空干燥的最优条件:干燥压强为3.0 kPa,微波功率为795 W,干燥时间为30 min。在优化条件下进行了验证实验,得到了颜色指数为0.9、含水率为0.028 9 kg水/kg干料的产品。

关键词:漂白紫胶;微波-真空干燥;响应曲面法

中图分类号:TQ 351.7;TQ 028.6⁺77 文献标识码:A 文章编号:1671-3206(2012)01-0037-07

Research on microwave-vacuum drying process of bleached shellac by response surface method

YU Lian-song^{1,2}, ZHANG Hong¹, ZHENG Hua¹, ZHOU Mei-cun²,
CHEN Xiao-ming¹, CHEN Jun¹, ZHANG Wen-wen¹

(1. Research Institute of Resource Insects, Chinese Academy of Forestry, Research Center of Engineering and Technology on Forest Resources with Characteristics, State Forestry Administration, Kunming 650224, China; 2. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: In order to improve product quality and production efficiency, effect of different pressure, microwave power and drying time on color index and moisture content of the products were studied by microwave-vacuum drying process of bleached shellac. Fitting equation of the process conditions was set up by response surface method (RSM) experimental design. Results showed that the equation was well fitting and the established mathematical model can be used to describe microwave-vacuum drying of bleached shellac. The optimal process may be taken at the pressure of 3 kPa with 795 W microwave power for 30 min drying. Under the optimal conditions, it can be achieved products with color index of 0.9 and moisture content of 0.028 9 kg water/kg dry materials.

Key words: bleached shellac; microwave-vacuum drying; response surface method

紫胶是紫胶虫寄生在植物上分泌的一种天然产物^[1],其主要组成物质为紫胶树脂,以及少量的紫胶蜡和紫胶色素。由于紫胶具有良好的抗张强度、耐磨性、硬度和较强的粘附力,以及无毒、可降解等特殊性能^[2],常作为食品添加剂,应用在食品的涂层剂、表面装饰剂等方面^[3]。因紫胶树脂中混杂的色素会使粒胶和片胶呈现出较深的色泽,限制了紫胶的应用程度,所以,食品工业上以漂白紫胶为基础制作水果保鲜剂^[3-10],由改性紫胶制作可食性内包

装膜等^[11]。

漂白紫胶是将颗粒胶中的色素去除后,再经过沉析、干燥后得到的产品。因为漂白紫胶在经过酸化沉析步骤时会受到强烈的机械作用,从而使紫胶颗粒内部形成多孔结构,直接导致漂白紫胶中分布有大量的物理-机械结合水^[12],且难以通过简单的机械处理脱除^[13]。多孔介质的干燥过程较为复杂,其机理至今仍未研究透彻^[14];而漂白紫胶受热颜色加深、易固化等特殊性质更加限制了其干燥的条件。

收稿日期:2011-11-17 修改稿日期:2011-11-30

基金项目:科技部农业科技成果转化资金项目(2010GB24320619);国家林业局“948”项目(2008-4-78);国家林业科技成果推广项目([2010]11)

作者简介:于连松(1985-),男,河北保定人,中国林业科学研究院资源昆虫研究所硕士,师从周梅村、张弘教授,从事应用化学方面研究。电话:0871-3860021, E-mail: kmzhzh@foxmail.com

通讯联系人:张弘(1963-),男,研究员,主要从事林业生物资源化学与利用研究。E-mail: kmzhzhong@163.com

目前常温自然气干在漂白紫胶工业生产中应用较多,可有效避免热对漂白紫胶造成的影响,但是干燥时间长达7 d以上,降低了企业的生产效率,所以很有必要研究漂白紫胶干燥工艺的改进。

微波干燥主要依靠传质推动力,即物料内部和表面之间的压力梯度^[15]。在干燥过程中,物料内部聚集热量、水分迅速汽化,与表面形成压力梯度。如果物料初始含水率较高,经微波作用时,其内部压力会迅速增大,并借助压力梯度将液体从内部推向表面而排出^[16]。真空干燥可使物料在较低的温度条件下达到干燥的效果^[14],减少被干燥物料的氧化^[17],适用于漂白紫胶等热敏性物料。微波-真空组合应用则可降低物料外部压力,增大传质推动力,从而提高干燥效率。

本研究采用微波-真空法对漂白紫胶进行干燥,通过单因素实验确定压强、微波功率、干燥时间的实验范围,应用响应曲面法设计实验方案,测定漂白紫胶在不同压强、微波功率、干燥时间条件下的颜色指数及含水率,优化分析得到漂白紫胶微波-真空干燥的最佳工艺条件,为科学地拟定微波-真空干燥工艺提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

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;95%乙醇、碘、碘化钾、盐酸均为分析纯。

微波-真空干燥仪;BP2215 电子天平;HR83 水分测定仪;DZF-1B 真空干燥箱;FD-1C-50 真空冷冻干燥机;BCD-208K BS 冰箱。

1.2 取样方法

按照松散紫胶产品的取样方法进行漂白紫胶湿料的取样,并做分析样品的处理^[18]。

1.3 实验方法

分别称取80 g漂白紫胶湿料置于物料盘中,在3.0 kPa的压强、600 W的功率下干燥,每分钟读取1次重量数据,至含水率达标^[19-20],测试样品的颜色指数,并根据读取到的不同时间下的物料重量和干燥时间计算得到不同时间下的物料自由含水率。根据不同时间下的物料自由含水率^[20]数据作图,即为漂白紫胶湿料的干燥曲线,计算方法如下:

$$X_n = \frac{M_n - G}{G}$$

$$G = G_0 \times (100 - k)$$

式中 X_n —— n min时物料的自由含水率,kg水/kg干料;

M_n —— n min时物料的重量,g;

G ——物料的绝干重量^[21],g;

G_0 ——漂白紫胶湿料的重量,g;

k ——样品的初始湿基含水率,%。

1.4 样品湿基含水率的测定

用水分测定仪测定湿基含水率,条件为:干燥温度为45℃,干燥方法01、关机模式5。

1.5 对比样的制备

1.5.1 真空冷冻干燥方法对比样的制备 将漂白紫胶湿料样品在冰箱内以-19℃冷冻24 h,用真空冷冻干燥机中处理至含水率达标^[19-20],记录干燥时间,作对比样。

1.5.2 真空干燥方法对比样的制备 将漂白紫胶湿料样品在真空干燥箱内以30 kPa、50℃的条件进行真空干燥处理至含水率达标^[19-20],记录干燥时间,作对比样。

2 结果与讨论

2.1 压强范围的确定

在功率为600 W,压强分别为3.0、4.5、6.0、7.5、9.0 kPa的条件下对漂白紫胶湿料进行干燥处理。样品的颜色指数与压强的关系曲线、干燥曲线见图1、图2。

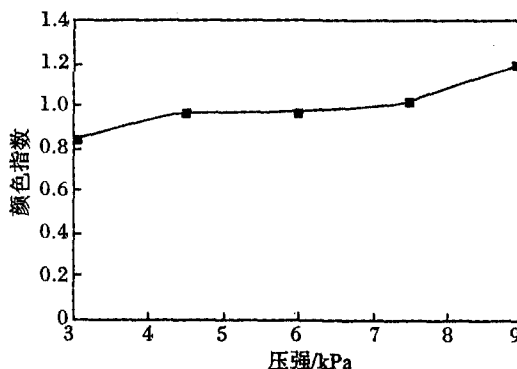


图1 颜色指数与压强的关系曲线

Fig. 1 Relationship between color index and pressure

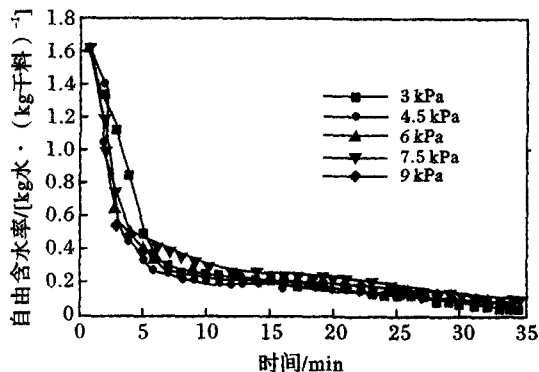


图2 不同压强下的干燥曲线

Fig. 2 Drying curve under different pressures

由图1可知,在3.0~7.5 kPa时,颜色指数变化不大。在9.0 kPa时,颜色指数有明显的升高,因此,将压强的试验范围定为3.0~7.5 kPa。

由图 2 可知,不同压强下的干燥曲线趋势相似,在 5 min 之前,物料的自由含水率大幅下降;在 5 min 之后,物料的自由含水率变化趋势趋于平缓。这是由于干燥过程开始时,物料含水率较高,受微波作用后,水分迅速汽化,形成较大的压力梯度,除汽化的水分外,未汽化的水分也受压力梯度作用而被排出。

2.2 微波功率范围的确定

在压强为 3.0 kPa,微波功率分别为 500, 600, 700, 800, 900 W 的条件下对漂白紫胶湿料进行干燥处理。样品的颜色指数与微波功率的关系曲线、干燥曲线见图 3、图 4。

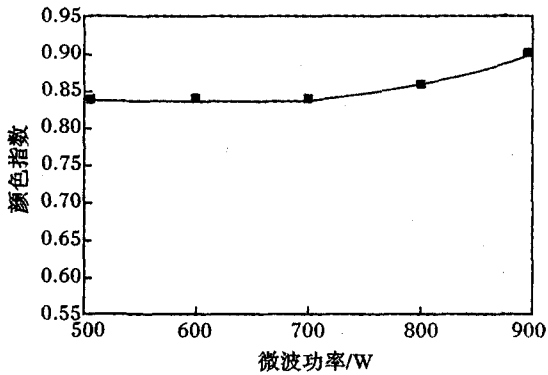


图 3 颜色指数与微波功率的关系曲线

Fig.3 Relationship between color index and microwave power

由图 3 可知,微波功率对颜色指数影响不大。

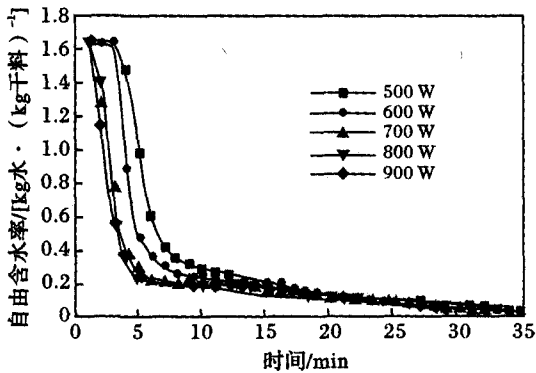


图 4 不同微波功率下的干燥曲线

Fig.4 Drying curve with different microwave power

由图 4 可知,微波功率分别为 700, 800, 900 W 时,相应的干燥曲线形状相似;微波功率为 500 W 及 600 W 时,自由含水率大幅下降的过程出现的时刻较其余干燥曲线较晚,说明在较低的微波功率下,微波穿透漂白紫胶湿料并使其升温、软化的过程较慢。因此,将微波功率的实验范围定为 600 ~ 900 W。

2.3 响应曲面优化实验

以压强、微波功率、干燥时间为响应变量,以水洗后漂白紫胶的颜色指数、含水率(干基)为响应值,进行三因素的 Box-Behnken 设计,实验因素取值范围见表 1, Box-Behnken 实验设计及结果见表 2。

表 1 响应面分析实验因素水平表

Table 1 Factors and levels of response surface analysis test

水平	A	B	C
	压强/Pa	微波功率/W	干燥时间/min
-1	3 000	600	20
0	5 250	750	27.5
1	7 500	900	35

表 2 Box-Behnken 实验设计及结果

Table 2 Box-Behnken experiment design and results

实验号	A	B	C	颜色指数	含水率/
					[kg 水 · (kg 干料) ⁻¹]
1	-1	0	1	0.94	0.026 2
2	0	-1	-1	0.98	0.165 0
3	1	0	1	1.03	0.031 4
4	1	0	-1	1.01	0.143 5
5	0	1	1	1.02	0.028 7
6	0	-1	1	1.06	0.029 5
7	0	0	0	1.00	0.049 6
8	-1	1	0	0.90	0.047 2
9	-1	-1	0	0.94	0.082 0
10	0	1	-1	1.04	0.175 0
11	-1	0	-1	0.86	0.050 8
12	1	1	0	1.06	0.081 5
13	0	0	0	1.02	0.049 1

2.3.1 以颜色指数为响应值的实验数据拟合 以压强、微波功率、干燥时间为响应变量,以颜色指数为响应值,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:

$$Y = 1.01333 + 0.06250A + 0.02000C - 0.04667A^2 + 0.01500AB - 0.01500AC + 0.01833B^2 - 0.02500BC - 0.00667C^2$$

所得到的预测方程系数及误差见表 3。

表 3 回归方程偏回归系数的估计值

Table 3 Estimated values from partial regression coefficients of the regression equation

项	系数	系数标准误差	T	P
常量	1.013 33	0.006 912	146.602	0.000
A	0.062 50	0.004 233	14.766	0.000
B	0.000 00	0.004 233	0.000	1.000
C	0.020 00	0.004 233	4.725	0.005
A × A	-0.046 67	0.006 231	-7.490	0.001
A × B	0.015 00	0.005 986	2.506	0.054
A × C	-0.015 00	0.005 986	-2.506	0.054
B × B	0.018 33	0.006 231	2.943	0.032
B × C	-0.025 00	0.005 986	-4.176	0.009
C × C	-0.006 67	0.006 231	-1.070	0.334

由表 3 可知,根据 P 值判断(P ≤ 0.05 时水平显

著), 压强和干燥时间的影响程度最为显著。

表 4 方差分析表

Table 4 Analysis of variances

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方	F	P
回归	9	0.048 657	0.048 657	0.005 406	37.72	0.000
线性	3	0.034 450	0.034 450	0.011 483	80.12	0.000
平方	3	0.009 907	0.009 907	0.003 302	23.04	0.002
交互作用	3	0.004 300	0.004 300	0.001 433	10.00	0.015
残差误差	5	0.000 717	0.000 717	0.000 143		
失拟	3	0.000 450	0.000 450	0.000 150	1.12	0.502
纯误差	2	0.000 267	0.000 267	0.000 133		
合计	14	0.049 373				

表 4 回归方程的方差分析表明, 方程一次项影响显著, 其次是交互项和平方项。 $R^2 = 98.55\%$, 说明回归方程的拟合程度良好。这是由于压强直接影响到漂白紫胶湿料内部水分的沸点, 压强越低, 水的沸点越低, 漂白紫胶湿料的温度上限越低。颜色指数增大的现象是由于受热而发生的, 而温度越高、受热时间越长, 颜色指数增大的现象越明显。因此, 压强及干燥时间直接影响颜色指数, 而作为加热能量源的微波功率, 对升温速率有明显作用, 对颜色指数影响较小。

根据回归方程可以绘出响应面分析图和等值线图, 见图 5 ~ 图 10。

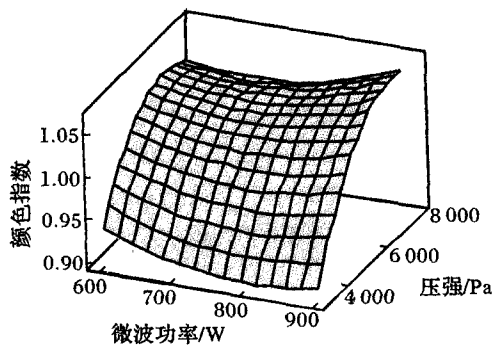


图 5 颜色指数与压强、微波功率的曲面图
Fig. 5 The surface map of color index and pressure & microwave power

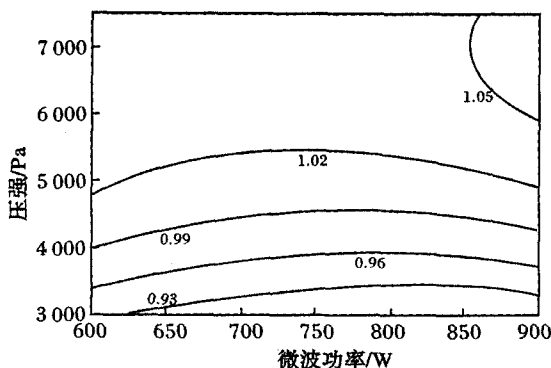


图 6 颜色指数与压强、微波功率的等值线图
Fig. 6 The contour map of color index and pressure & microwave power

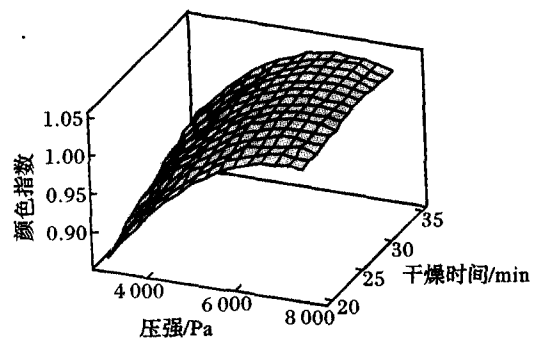


图 7 颜色指数与压强、干燥时间的曲面图
Fig. 7 The surface map of color index and pressure & drying time

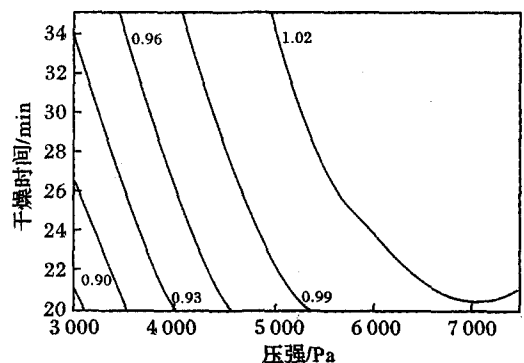


图 8 颜色指数与压强、干燥时间的等值线图
Fig. 8 The contour map of color index and pressure & drying time

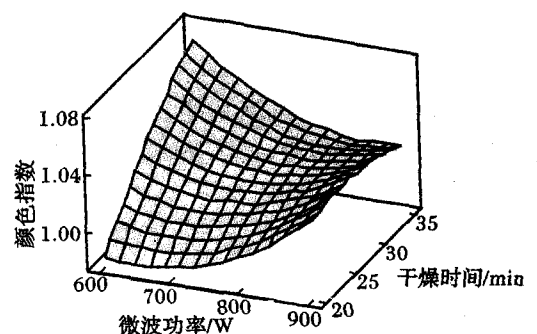


图 9 颜色指数与微波功率、干燥时间的曲面图
Fig. 9 The surface map of color index and microwave power & drying time

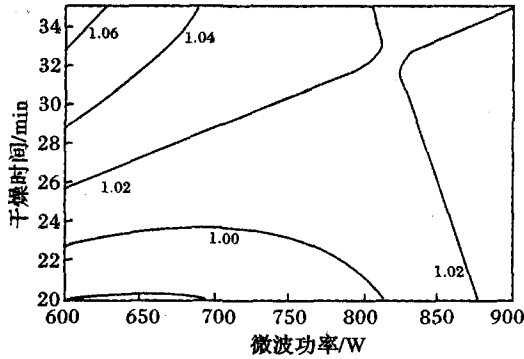


图 10 颜色指数与微波功率、干燥时间的等值线图
Fig. 10 The contour map of color index and microwave power & drying time

2.3.2 以含水率为响应值的实验数据拟合 以压强、微波功率、干燥时间为响应变量,以含水率为响应值,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:

$$Y = 0.049\ 700 + 0.022\ 450A - 0.009\ 187B - 0.052\ 312C - 0.000\ 625A^2 - 0.003\ 275AB - 0.021\ 875AC + 0.035\ 950B^2 - 0.002\ 700BC + 0.013\ 900C^2$$

所得到的预测方程系数及误差见表 5。

表 5 回归方程偏回归系数的估计值

Table 5 Estimated values from partial regression coefficients of regression equation

项	系数	系数标准误差	T	P
常量	0.049 700	0.015 750	3.155	0.025
A	0.022 450	0.009 645	2.328	0.067
B	-0.009 187	0.009 645	-0.953	0.385
C	-0.052 312	0.009 645	-5.424	0.003
A × A	-0.000 625	0.014 197	-0.044	0.967
A × B	-0.003 275	0.013 640	-0.240	0.820
A × C	-0.021 875	0.013 640	-1.604	0.170
B × B	0.035 950	0.014 197	2.532	0.052
B × C	-0.002 700	0.013 640	-0.198	0.851
C × C	0.013 900	0.014 197	0.979	0.373

由表 5 可知,根据 P 值判断 ($P \leq 0.05$ 时水平显著),干燥时间的影响程度最为显著。

表 6 方差分析表

Table 6 Analysis of variances

来源	自由度	连续平方和	校正平方和	校正均方	F	P
回归	9	0.033 884	0.033 884	0.003 765	5.06	0.044
线性	3	0.026 600	0.026 600	0.008 867	11.91	0.010
平方	3	0.005 298	0.005 298	0.001 766	2.37	0.187
交互作用	3	0.001 986	0.001 986	0.000 662	0.89	0.507
残差误差	5	0.003 721	0.003 721	0.000 744		
失拟	3	0.003 720	0.003 720	0.001 240	2 883.92	0.000
纯误差	2	0.000 001	0.000 001	0.000 000		
合计	14	0.037 605				

表 6 回归方程的方差分析表明,方程一次项影响显著。 $R^2 = 90.10\%$,说明回归方程的拟合程度良好。这是由于在干燥后期,干燥曲线趋于平缓,要达到较好的干燥效果,必须延长干燥时间。

根据回归方程可以绘出响应面分析图和等值线图,见图 11 ~ 图 16。

由图 11 和图 12 可知,微波功率过大,并不能降低物料的含水率,这是由于微波功率过大时,漂白紫胶湿料外层迅速受热软化,形成致密硬壳层,阻碍颗粒内部水分的顺利排出。

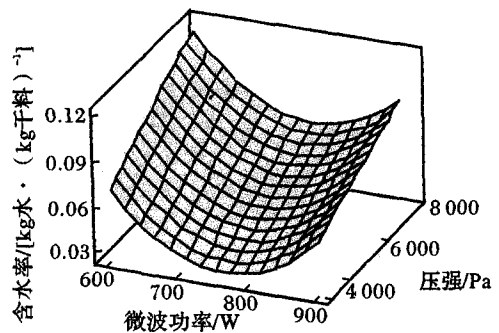


图 11 含水率与压强、微波功率的曲面图
Fig. 11 The surface map of moisture content and pressure & microwave power

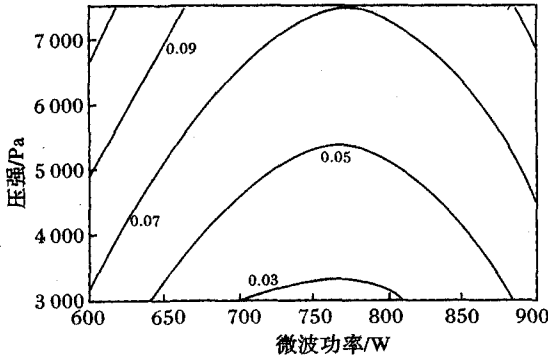


图 12 含水率与压强、微波功率的等值线图
Fig. 12 The contour map of moisture content and pressure & microwave power

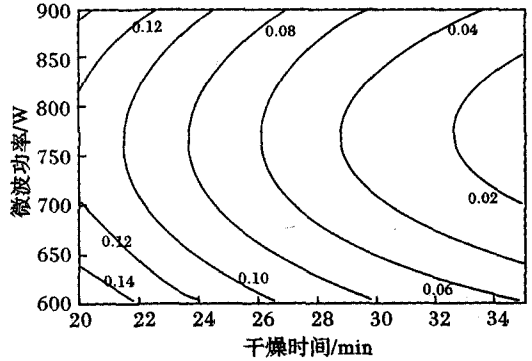


图 16 含水率与微波功率、干燥时间的等值线图
Fig. 16 The contour map of moisture content and microwave power & drying time

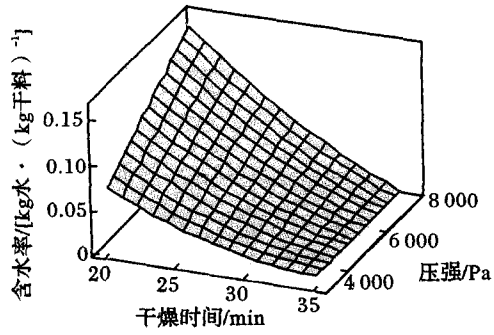


图 13 含水率与压强、干燥时间的曲面图
Fig. 13 The surface map of moisture content and pressure & drying time

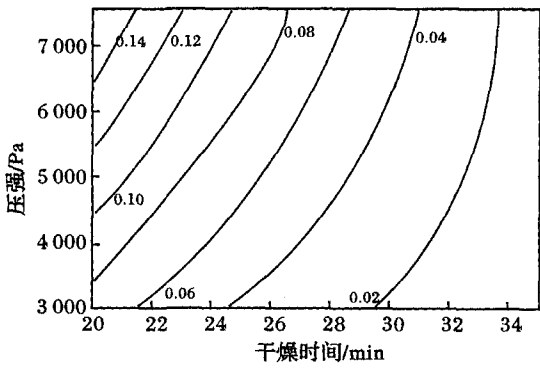


图 14 含水率与压强、干燥时间的等值线图
Fig. 14 The contour map of moisture content and pressure & drying time

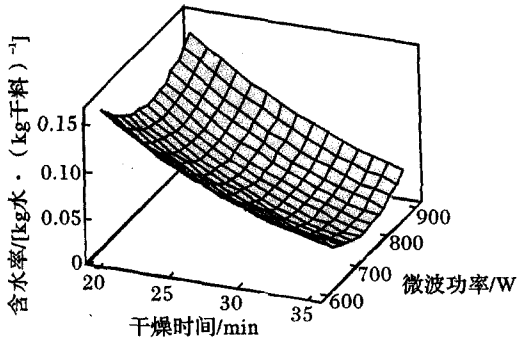


图 15 含水率与微波功率、干燥时间的曲面图
Fig. 15 The surface map of moisture content and microwave power & drying time

2.4 最优条件的确定

综合考虑漂白紫胶颜色指数和干燥时间两个目标,采用重要度加权综合评分法^[22]并使用 MINITAB 软件的响应优化器进行分析,设置颜色指数为最小化响应,目标值为 0.9,上限值为 1.0,重要度为 5;含水率为最小化响应,目标值为 0.02 kg 水/kg 干料,上限值为 0.03 kg 水/kg 干料,重要度为 2。经过分析,可以得到漂白紫胶预处理工艺的最优条件为:压强为 3.0 kPa,微波功率为 795 W,干燥时间为 30 min,可以得到颜色指数为 0.9、含水率为 0.02 kg 水/kg 干料的产品,优化结果的合意性为 0.935 5。

2.5 最优条件的验证实验与真空冷冻干燥、真空干燥的产品对比

在压强为 3.0 kPa,微波功率为 795 W,干燥时间为 30 min 的条件下进行微波-真空干燥的验证试验,得到颜色指数为 0.90、含水率(干基)为 0.028 9 kg 水/kg 干料的干燥产品,其与真空冷冻干燥、真空干燥的干燥条件与产品指标对比见表 7。

表 7 干燥方法条件及产品对比

Table 7 Comparison of drying method conditions and products

干燥方法	颜色指数	含水率/ [kg 水 · (kg 干料) ⁻¹]	干燥时间
真空冷冻干燥	1.00	0.014 7	27 h
30 kPa, 50 °C 真空干燥	1.39	0.025 1	7.20 h
3 kPa, 795 W 微波-真空干燥	0.90	0.028 9	30 min
国家标准 规定值(1级)	≤1.0	≤0.03	

由表7可知,最优条件下微波-真空干燥的干燥产品颜色指数要优于真空冷冻干燥及真空干燥,而干燥时间极大地缩短,在符合国家标准规定值的前提下,大大提高了产品质量及生产效率。

3 结论

(1)利用实验设计软件 MINITAB 15,采用响应曲面法对实验进行优化,确定了漂白紫胶微波-真空干燥的适宜条件,即压强为 3.0 kPa,微波功率为 795 W,干燥时间为 30 min,经过验证实验,得到了颜色指数为 0.9、含水率为 0.028 9 kg 水/kg 干料的产品。

(2)根据漂白紫胶微波-真空干燥拟合方程中各项的 P 值可见,漂白紫胶颜色指数受压强和干燥时间的影响显著;漂白紫胶含水率受干燥时间的影响显著。

(3)通过验证实验及对比,最优条件下漂白紫胶微波-真空干燥的干燥产品颜色指数优于真空冷冻干燥及真空干燥,且干燥时间大大缩短,该方法保证了漂白紫胶产品质量并提高了其生产效率。

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,2008:44-46.
- [2] 徐涓,张弘,孙彦琳,等.不同紫胶膜的降解性能研究[J].食品科学,2011,32(21):93-99.
- [3] 凌关庭,唐述潮,陶民强.食品添加剂手册[M].3版.北京:化学工业出版社,2003:864-865,1148-1161.
- [4] 甘瑾,张弘,马李一,等.纳米 SiO₂ 漂白紫胶复合膜对柑桔常温贮藏品质的影响[J].食品科学,2009,30(18):385-388.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 甘瑾,马李一,张弘,等.芒果漂白紫胶纳米保鲜剂:中国,ZL 2007 1 0065844.4[P].2007-09-26.
- [8] 陈晓鸣,甘瑾,马李一,等.草莓生物抗菌保鲜剂及其保鲜方法:中国,ZL 2007 1 0066438. X[P].2007-12-11.
- [9] 石雷,马李一,甘瑾,等.梨用漂白紫胶纳米保鲜剂及梨的保鲜方法:中国,ZL 2008 1 0058036. X[P].2008-07-23.
- [10] 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.
- [11] 李坤,张弘,郑华,等.超声波强化水洗改性紫胶工艺[J].食品科学,2011,32(18):102-107.
- [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(16)——干燥[M].北京:化学工业出版社,1989:16-202.
- [14] 袁越锦,杨彬彬,刘相东.多孔介质恒温缓慢干燥的孔道网络模型与模拟[J].农业机械学报,2007,38(7):62-66.
- [15] 严平,钱尚源,敖凌.真空微波低温干燥技术探讨[J].能源研究与信息,2003(4):242-246.
- [16] 孙恒,朱鸿梅,张洁,等.微波冷冻干燥技术的研究现状[J].真空与低温,2004(6):117-121.
- [17] 曹恒武,田振山.干燥技术及其工业应用[M].北京:中国石化出版社,2003:15.
- [18] GB/T 8142—2008 紫胶产品取样方法[S].
- [19] GB/T 8143—2008 紫胶产品检验方法[S].
- [20] GB/T 8140—2009 漂白紫胶[S].
- [21] 陈敏恒,丛德滋,方图南,等.化工原理[M].2版.北京:化学工业出版社,2000.
- [22] 刘云宏,朱文学,马海乐.山茱萸真空干燥模型建立与工艺优化[J].农业机械学报,2010,41(6):118-122.

(上接第32页)

- [9] 周本省.工业水处理技术[M].2版.北京:化学工业出版社,2001:42.
- [10] Ryznar J W. A new index for determining the amount of calcium carbonate scale formed by water[J]. Journal of A-

merican Water Works Association,1944,36(3):472-494.

- [11] Puckorius P R, Brooke J M. A new practical index for calcium carbonate scale prediction in cooling tower systems[J]. Corrosion,1991,47(4):280-284.