

丙酮萃取法制取玉米蜡

刘雅萌, 梁少华, 孙 聪, 王嫣然

(河南工业大学 粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:以玉米蜡糊为原料,采用丙酮萃取法制取玉米蜡。通过单因素实验考察萃取时间、萃取温度、料液比、搅拌速率和萃取次数对玉米蜡提取率和纯度的影响。在单因素实验的基础上,以玉米蜡纯度和提取率为考察指标,利用正交实验优化得到最佳工艺条件。结果表明:玉米蜡的最佳制取条件为料液比1:5、萃取温度50℃、萃取时间70 min、搅拌速率300 r/min、萃取次数4次;在最佳条件下,玉米蜡提取率为66.71%,纯度为97.23%,磷脂含量为0.18%,白度为59.86%,酸值(KOH)为0.99 mg/g,皂化值(KOH)为124.56 mg/g,水分及挥发物为0.03%,熔程为68.01~81.98℃,丙酮残留为14.98 mg/kg。

关键词:玉米蜡糊;玉米蜡;溶剂萃取;丙酮

中图分类号:TS229;TS224.4 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2021)04-0103-05

Extraction of corn wax by acetone

LIU Yameng, LIANG Shaohua, SUN Cong, WANG Yanran

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Corn wax was prepared from corn wax paste with acetone as extraction solvent. The effects of extraction time, extraction temperature, material-liquid ratio, stirring rate and extraction times on the extraction rate and purity of corn wax were investigated by single factor experiment. Then, on the basis of single factor experiment, the optimal process conditions were obtained by orthogonal experiment with purity and extraction rate of corn wax as indexes. The results showed that the optimal extraction conditions were obtained as follows: material-liquid ratio 1:5, extraction temperature 50℃, extraction time 70 min, stirring rate 300 r/min, extraction 4 times. Under the optimal conditions, the extraction rate, purity, phospholipid content, whiteness, acid value, saponification value, moisture and volatile matter, melting range and acetone residues of corn wax were 66.71%, 97.23%, 0.18%, 59.86%, 0.99 mgKOH/g, 124.56 mgKOH/g, 0.03%, 68.01-81.98℃ and 14.98 mg/kg.

Key words: corn wax paste; corn wax; solvent extraction; acetone

植物蜡是高级脂肪酸和高级一元醇所组成的酯类混合物,其用途广泛,是一种重要的工业资源,主要用于上光剂、保护剂和纤维用乳化剂。一些精制的植物蜡不仅可作为食品添加剂和水果、蔬菜的保

鲜剂^[1-5],还可以应用于制药领域作为中成药包裹壁材、药片抛光剂、药膏分散剂等^[6]。

国内制取植物蜡的方法主要有袋滤法、皂化法和溶剂萃取法。袋滤法可实施性差,目前国内主要采用皂化法和溶剂萃取法。皂化法制取植物蜡虽然工艺简单,生产设备成本低,但生产出的植物蜡品质较差,而且易造成大量油脂的浪费和废水的排放。溶剂萃取法因成品质量好,中性油可回收利用,且没有废水排放,被多数学者应用于科研中^[7-9]。植物蜡常用的提取溶剂有正己烷、乙酸乙酯、丙酮、丁酮、甲醇、乙醇等^[10-11]。植物蜡在丙酮中的溶解度相对较小且丙酮沸点低、易回收,李桂华等^[12]以丙酮为

收稿日期:2020-12-18;修回日期:2021-01-17

基金项目:国家“十三五”重点研发基金资助项目(2018YFD0401102)

作者简介:刘雅萌(1995),女,硕士研究生,主要从事油料加工及其资源综合利用研究工作(E-mail)1258496987@qq.com。

通信作者:梁少华,教授,硕士生导师(E-mail)shaohualiang832@126.com。

溶剂采用混合萃取-离心分离-低温干燥的工艺提取米糠蜡糊中的米糠蜡。近年来,国内相关的一些研究还使用超临界 CO₂ 浸出、超声辅助、酶-超声双辅助提取植物蜡,但这些方法只是停留在实验室研究阶段,还未被推广应用^[13-14]。

目前,国内外对植物蜡的研究大多为米糠蜡的制取、精制及应用,而对玉米蜡的研究较少。玉米蜡是以玉米油加工时的副产物玉米蜡糊中制取的。近年来,随着玉米油的产量越来越高,玉米蜡糊由于工艺技术等原因尚未被利用而被当作废物处理^[15]。因此,为了充分利用玉米原料资源,且考虑到溶剂萃取法工艺简单、易实现工业化生产而有必要开发一种生产玉米蜡的工艺技术。本文以玉米蜡糊为原料,采用丙酮萃取法进行玉米蜡的制取研究,在单因素实验的基础上,利用正交实验优化得出最佳的制取条件,以期工业上用溶剂萃取法制取玉米蜡提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

玉米蜡糊:山东三星玉米产业科技有限公司。

丙酮、氢氧化钠、甲苯、正丁醇、盐酸、氢氧化钾、浓硫酸、95%乙醇、氧化锌、钼酸钠、硫酸联氨、磷酸二氢钾等均为分析纯。

95-2 磁力加热搅拌器;DLSB-5L/10 予华牌低温冷却液循环泵;DF-101K 集热式恒温加热磁力搅拌器;GTCS0-20138 电动搅拌器;SRJX-4-13 高温箱式电阻炉;T6 新世纪紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;差示量热扫描仪(DSC),梅特勒-托利多有限公司;岛津 GC-2010 Plus 气相色谱仪;DANI HSS 86.5 顶空进样器;CR-410 色差计。

1.2 实验方法

1.2.1 玉米蜡的制取

称取适量的玉米蜡糊于恒温加热磁力搅拌器上加热溶解,移取一定量的熔融蜡糊于 500 mL 三口烧瓶中,静置冷却,待蜡糊降至 25 °C 时,按一定的料液比加入丙酮。将三口烧瓶放置于一定温度的水浴锅中,待料液温度至反应所需温度时,在不断搅拌和冷凝回流条件下萃取一定时间。萃取结束后使用水流式抽滤装置滤去丙酮和中性油混合液(待回收),滤饼层移入圆底烧瓶中进行旋蒸脱溶得到玉米蜡。

1.2.2 玉米蜡糊与玉米蜡的品质分析

酸值测定,参照 GB 5009.229—2016(热乙醇指示剂滴定法);皂化值测定,参照 GB/T 5534—2008;水分及挥发物测定,参照 GB 5009.236—2016;磷脂含量测定,参照 GB 5009.87—2016。

丙酮不溶物测定^[16]:准确称取 0.30 g 样品于 15 mL 试管中,加入 10 mL 丙酮后于 40 °C 静置,不时摇动使其充分混匀,1 h 后进行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,下层蒸发丙酮后置于 100 °C 烘箱烘干至恒重,称重。

白度的测定^[17]:采用 CR-410 色差计测定色度,测出 L^* (亨特明度指数)、 a^* (红绿色品指数)、 b^* (黄蓝色品指数),用式(1)计算其白度。

$$W = 100 - [(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}]^{1/2} \quad (1)$$

式中:W 为玉米蜡的亨特白度,%。

熔程的测定^[18]:准确称取 8~10 mg 玉米蜡,使用差示量热扫描仪(DSC)测定熔程。测定条件:样品以 30 °C/min 的速率快速从室温加热至 90 °C,并保持 10 min 以消除结晶记忆,再以 5 °C/min 的速率降到 20 °C,并保持 20 min 使其充分结晶,再以 5 °C/min 的速率升至 90 °C,氮气流速为 100 mL/min。

丙酮残留的测定:称取 0.5 g 样品于 20 mL 顶空进样瓶中,加入 5 mL 甲苯,迅速加入 5 μL 正丁醇(80 mg/kg)标准使用液作为内标,用手轻微摇匀后密封,放入顶空进样器中平衡 30 min 后进入气相色谱待分析。顶空进样器加热炉实际温度 80 °C,进样系统实际温度 90 °C,传输管线实际温度 100 °C。气相色谱条件:RtxR-Wax 色谱柱(30 m × 250 μm × 0.25 μm);FID 检测器;升温程序为柱温 35 °C 保持 3 min,以 3.5 °C/min 升温至 60 °C,保持 20 min,再以 30 °C/min 升温至 220 °C 保持 5 min;进样口温度 250 °C;检测器温度 250 °C;载气为氮气;分流比 10:1。

1.2.3 玉米蜡提取率(Y)和纯度(N)的计算

$$Y = \frac{m_1 \times N_1}{m_2 \times N_2} \quad (2)$$

$$N = C_1 - C_2 \quad (3)$$

式中: m_1 为玉米蜡的质量,g; N_1 为玉米蜡的纯度,%; m_2 为蜡糊原料的质量,g; N_2 为蜡糊原料中蜡的含量,%; C_1 为样品中丙酮不溶物含量;%; C_2 为样品中磷脂含量。

2 结果与分析

2.1 原料主要理化指标

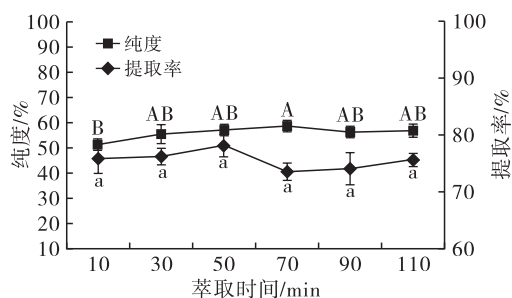
经测定原料玉米蜡糊中磷脂含量为 0.15%,熔程为 58.01~75.74 °C,皂化值(KOH)为 173.00 mg/g,酸值(KOH)为 5.00 mg/g,水分及挥发物为 0.26%,丙酮不溶物为 33.42%,玉米蜡含量为 33.27%。

2.2 玉米蜡制取的单因素实验

2.2.1 萃取时间的影响

在料液比 1:4、萃取温度 50 °C、搅拌速率 200 r/min、萃取次数 1 次的条件下,考察萃取时间对玉

米蜡提取效果的影响,结果如图1所示。



注:不同大写字母表示纯度的差异显著($P < 0.05$),不同小写字母表示提取率的差异显著($P < 0.05$)。下同

图1 萃取时间对玉米蜡提取效果的影响

由图1可知,玉米蜡的纯度随着萃取时间的延长略微上升,萃取时间为10 min时纯度为51.30%,萃取时间延长至70 min时纯度达到最大,为58.65%,但萃取纯度整体差异性很小。这是由于在相同的温度条件下,随着萃取时间的延长,玉米蜡糊中的油脂及其他可溶于丙酮中的物质逐渐溶解,70 min时在丙酮中的溶解达到饱和,因而在70 min时玉米蜡的纯度达到最大,之后基本不变。就玉米蜡提取率而言,随着萃取时间的延长提取率呈先增大后减小再增加的变化趋势,但整体无显著性差异。萃取时间在50 min时提取率最高,为78.24%;50 min后由于随着萃取时间的延长,玉米蜡糊中的油脂逐渐溶解到丙酮溶剂中,玉米蜡在含油溶剂(油脂/丙酮混合物)中溶解的量随着丙酮中油脂浓度增加而增大,这导致了玉米蜡提取率的下降。

综上所述,为了得到高纯度的玉米蜡且同时考虑提取率,选择萃取时间50 min作为后续实验条件。

2.2.2 萃取温度的影响

在料液比1:4、萃取时间50 min、搅拌速率200 r/min、萃取次数1次的条件下,考察萃取温度对玉米蜡提取效果的影响,结果如图2所示。

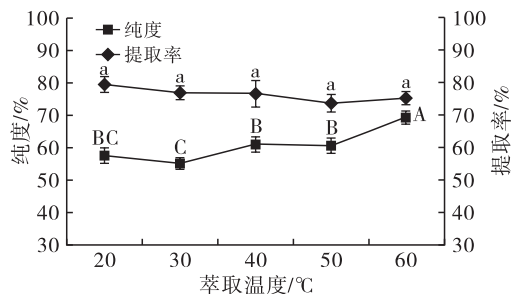


图2 萃取温度对玉米蜡提取效果的影响

由图2可知,萃取温度在20~60°C范围内,玉米蜡纯度由57.54%增大至69.41%,整体呈上升趋势,这是由于玉米蜡糊中的油脂及其他可溶于丙酮

中的物质随着温度的升高加速溶解在丙酮中,从而玉米蜡的纯度逐渐增大。另外,随着萃取温度的升高,玉米蜡提取率整体上无显著性差异。

综合考虑玉米蜡提取率和纯度,选择萃取温度40°C作为后续实验条件。

2.2.3 料液比的影响

在萃取温度40°C、萃取时间50 min、搅拌速率200 r/min、萃取次数1次的条件下,考察料液比对玉米蜡提取效果的影响,结果如图3所示。

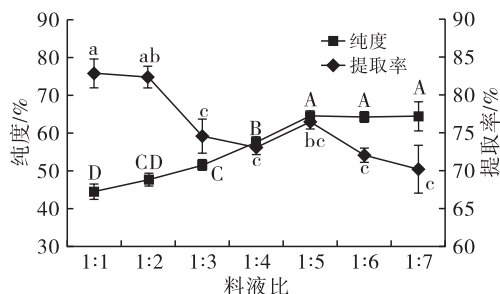


图3 料液比对玉米蜡提取效果的影响

由图3可知,玉米蜡的纯度随着料液比的增大先增大后趋于稳定,当料液比为1:5时达到最大,为64.52%,这是由于随着丙酮用量的增大,体系中溶于丙酮的物质越来越多使得玉米蜡的纯度增大,但当料液比达到一定程度后,体系中大量的中性油被溶解直至达到了溶解平衡,纯度趋于稳定。另外,随着料液比的增大,玉米蜡提取率整体由82.91%减少至70.21%,但在料液比大于1:2后提取率总体变化趋势不显著。这可能是随着丙酮的用量越来越多,其能溶解的玉米蜡的量也越来越多,导致玉米蜡的提取率降低。

综合考虑玉米蜡的纯度和提取率以及溶剂成本,选择料液比1:5作为后续实验条件。

2.2.4 搅拌速率的影响

在料液比1:5、萃取温度40°C、萃取时间50 min、萃取次数1次的条件下,考察搅拌速率对玉米蜡提取效果的影响,结果如图4所示。

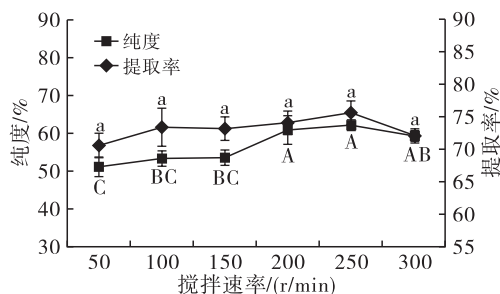


图4 搅拌速率对玉米蜡提取效果的影响

由图4可知,随着搅拌速率的增大,玉米蜡的纯度先增大后基本不变,搅拌速率由50 r/min增大到

250 r/min 时,纯度由 51.17% 增大至 62.17%,这是由于随着搅拌速率的增大,原料中的中性油以及其他易溶于丙酮中的物质与丙酮充分接触,加速了其溶解,从而提高了丙酮的萃取效果,玉米蜡纯度亦逐渐增大。搅拌速率大于 250 r/min 时,玉米蜡纯度基本不变。另外,玉米蜡提取率随搅拌速率的增加几乎不变,搅拌速率在 50~300 r/min 时,提取率只在 70.58%~75.62% 很窄的范围内变化。这是由于在相同的温度下,尽管搅拌速率不同,原料中的蜡在丙酮中的溶解度变化不大,因此搅拌速率对玉米蜡糊中玉米蜡提取率的影响较小。

综合考虑玉米蜡的纯度和提取率,选择搅拌速率 250 r/min 作为后续实验条件。

2.2.5 萃取次数的影响

在料液比 1:5、萃取温度 40℃、萃取时间 50 min、搅拌速率 250 r/min 条件下,考察萃取次数(除第 1 次萃取,后面每次以上一次所得玉米蜡为原料进行萃取)对玉米蜡提取效果的影响,结果如图 5 所示。

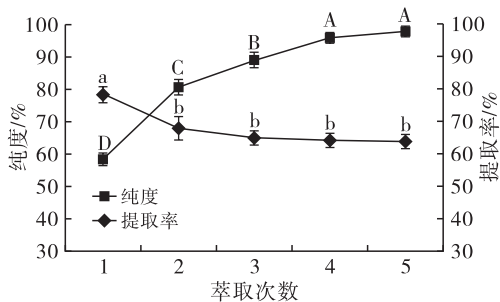


图 5 萃取次数对玉米蜡提取效果的影响

由图 5 可知,萃取次数对玉米蜡纯度的影响显著。随着萃取次数的增加,玉米蜡纯度呈上升趋势,萃取 1 次和萃取 5 次玉米蜡的纯度分别为 58.37% 和 97.79%,考虑到实际生产,单次萃取若想获得纯度达到 95% 以上的产品,溶剂消耗过大,会大大增加生产成本,因此考虑多次萃取。随着萃取次数的增加,玉米蜡糊中的油和丙酮可溶物充分溶解到丙酮中,萃取次数越多,玉米蜡中残留的中性油等其他物质越少,从而纯度越高。另外,萃取次数对玉米蜡提取率的影响相对不显著。从整体上看,随着萃取次数的增加,提取率有微弱的减小趋势,从 78.55% (萃取 1 次)减小到 63.85% (萃取 5 次)。这可能是因为随着萃取次数的增加,每次萃取混合体系中中性油的量在逐渐减小,而同时在萃取温度的影响下,玉米蜡在丙酮中的溶解会不断增大,从而提取率会有微弱的减小趋势。

基于米糠蜡企业标准 Q/ST 02—2015^[19] 脱脂产

品蜡含量不小于 90% 的要求,综合考虑玉米蜡纯度和提取率,选择萃取次数 4 次作为最优水平。

2.3 玉米蜡制取的正交实验

2.3.1 正交实验设计方案及结果

在单因素实验的基础上,固定萃取次数为 4 次,以萃取温度、萃取时间、料液比、搅拌速率为影响因素,以玉米蜡纯度和提取率为考察指标,选择 $L_9(3^4)$ 正交实验优化丙酮萃取玉米蜡的最佳工艺条件,正交实验因素水平见表 1,正交实验设计方案及结果见表 2,方差分析分别见表 3、表 4。

表 1 正交实验因素水平

水平	A 搅拌速率/ (r/min)	B 料液比	C 萃取温度/ ℃	D 萃取时间/ min
-1	100	1:3	30	30
0	200	1:4	40	50
1	300	1:5	50	70

表 2 正交实验设计方案及结果

实验号	A	B	C	D	纯度/ %	提取率/ %
1	1	1	1	1	89.59	81.23
2	1	2	2	2	92.55	71.01
3	1	3	3	3	95.64	69.53
4	2	1	2	3	90.37	73.87
5	2	2	3	1	94.72	71.51
6	2	3	1	2	94.73	67.08
7	3	1	3	2	93.56	72.43
8	3	2	1	3	95.24	70.86
9	3	3	2	1	95.19	71.67

纯度

k_1	92.59	91.17	93.19	93.17
k_2	93.27	94.17	92.70	93.61
k_3	94.66	95.19	94.64	93.75
R	2.07	4.02	1.94	0.58

提取率

k_1	73.92	75.84	73.06	74.80
k_2	70.82	71.13	72.18	70.17
k_3	71.65	69.43	71.16	71.42
R	3.10	6.41	1.90	4.63

表 3 玉米蜡纯度方差分析

因素	偏差平方和	自由度	均方	F 值	显著性
A	6.68	2	3.34	11.96	
B	26.12	2	13.06	46.77	*
C	6.10	2	3.05	10.92	
D(误差)	0.56	2	0.28		

注: $P \leq 0.01$ 时高度显著,用 ** 表示; $P \leq 0.05$ 时显著,用 * 表示。下同

表4 玉米蜡提取率方差分析

因素	偏差平方和	自由度	均方	F值	显著性
A	15.48	2	7.74	2.85	
B	66.31	2	33.16	12.22	
C(误差)	5.43	2	2.71		
D	34.44	2	17.22	6.35	

由表2可知:以玉米蜡纯度为指标时,各因素的主次关系为料液比>搅拌速率>萃取温度>萃取时间,其中料液比对于纯度影响显著(见表3),最佳工艺条件为 $A_3B_3C_3D_3$;以玉米蜡提取率为指标时,各因素的主次关系为料液比>萃取时间>搅拌速率>萃取温度,最佳工艺条件为 $A_1B_1C_1D_1$ 。由于本文的主要研究目的是尽可能制取高纯度的玉米蜡,同时兼顾提取率,但玉米蜡提取率的方差分析(见表4)表明各因素对玉米蜡的提取率均无显著性影响,因此可以玉米蜡纯度为主要考察指标。综上,丙酮萃取玉米蜡的最佳工艺条件为料液比1:5、萃取温度50℃、萃取时间70 min、搅拌速率300 r/min、萃取次数4次。

2.3.2 最佳工艺条件的验证

为考察正交实验优选的最佳工艺条件的稳定性,按最佳工艺条件进行3次重复实验,测定玉米蜡纯度和提取率,结果为纯度(97.23 ± 0.34)%,提取率(66.71 ± 0.49)%。对最佳条件下制取的玉米蜡进行分析,其磷脂含量为0.18%,白度为59.86%,酸值(KOH)为0.99 mg/g,皂化值(KOH)为124.56 mg/g,水分及挥发物为0.03%,熔程为68.01~81.98℃,丙酮残留为14.98 mg/kg(符合食品安全国家标准(GB 2760—2014)以及药典溶剂残留标准中不高于0.5%的限度^[20]要求)。制取的玉米蜡与其他植物蜡如米糠蜡^[17]、葵花籽蜡^[18]相比产品纯度高,胶杂较少。

3 结论

以玉米蜡糊为原料,以玉米蜡的纯度和提取率为评价指标,对丙酮萃取法制取玉米蜡的工艺条件进行了研究,通过单因素实验和正交实验确定最佳工艺条件为:料液比1:5,萃取温度50℃,萃取时间70 min,搅拌速率300 r/min,萃取次数4次。在最佳工艺条件下,所制取的玉米蜡纯度为97.23%,提取率为66.71%,玉米蜡磷脂含量为0.18%,白度为59.86%,酸值(KOH)为0.99 mg/g,皂化值(KOH)为124.56 mg/g,水分及挥发物为0.03%,熔程为68.01~81.98℃,丙酮残留为14.98 mg/kg(符合食品安全国家标准(GB 2760—2014)以及药典溶剂残留标准中对丙酮残留量的要求)。

参考文献:

[1] VALI S R, JU Y H, KAIMAL T N B, et al. A process for

the preparation of food - grade rice bran wax and the determination of its composition[J]. J Am Oil Chem Soc, 2005, 82(1):57-64.

- [2] 李桂华,付黎敏,刘达富,等. 糠蜡的精制与组成分析研究[J]. 粮食与油脂,2000(7):2-6.
- [3] 曾益坤,黄秀娟,赵美凤. 以异丙醇为溶剂制备糠蜡生产工艺的探讨[J]. 武汉工业学院学报,2000(4):21-23.
- [4] ZHANG L, CHEN F, ZHANG P, et al. Influence of rice bran wax coating on the physicochemical properties and pectin nanostructure of cherry tomatoes [J]. Food Bioprocess Tech, 2016, 10(2):349-357.
- [5] GERMANO T A, AGUIAR R P, BASTOS M S R, et al. Galactomannan - carnauba wax coating improves the antioxidant status and reduces chilling injury of "Paluma" guava[J]. Postharvest Biol Tech, 2019, 149:9-17.
- [6] 夏剑秋,王延春,张瑾,等. 天然植物性大豆蜡的研发[J]. 中国油脂,2005,30(12):41-42.
- [7] 魏贞伟,李中宾,葛洪如,等. 二元共沸物对米糠蜡脱脂工艺的研究[J]. 食品工业,2017(6):4-8.
- [8] BAUMLER E R, CRAPISTE G H, CARELLI A A. Sunflower - oil wax reduction by seed solvent washing[J]. J Am Oil Chem Soc, 2007, 84(6):603-608.
- [9] HUMS M E, MOREAU R A, POWELL M J, et al. Extraction of surface wax from whole grain sorghum [J]. J Am Oil Chem Soc, 2018, 95(7):845-852.
- [10] GUNAWAN S, VALI S R, JU Y H. Purification and identification of rice bran oil fatty acid steryl and wax esters [J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83(5):449-456.
- [11] 庄世杰,吴文煌. 溶剂的选择——提取米糠蜡的研究之二[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 1987(1):82-90.
- [12] 李桂华,钱向明. 精制糠蜡的制取工艺研究[J]. 中国粮油学报,2003(5):58-61,65.
- [13] GARCIA A, LUCAS A D, RINCON J. Supercritical carbon dioxide extraction of fatty and waxy material from rice bran [J]. J Am Oil Chem Soc, 1996, 73(9):1127-1131.
- [14] 蔡晓东,闵莉静. 蜂蜡黄酮提取工艺研究[J]. 现代食品,2016,3(5):120-122.
- [15] 杨国龙,梁少华.《植物油料资源综合利用》课程教学实践[J]. 广州化工,2013,41(19):135-136.
- [16] 朱建升,杨国龙,彭丹,等. 葵花蜡的精制与特性研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2016, 37(2):32-37.
- [17] 陈小军. 精制米糠蜡的制备及应用研究[D]. 郑州:河南工业大学,2011.
- [18] 朱建升. 葵花蜡的精制及其在有机凝胶油中的应用[D]. 郑州:河南工业大学,2016.
- [19] 徐建林,徐涛. 米糠蜡:Q/ST 02—2015[S]. 浙江湖州:湖州圣涛生物技术有限公司,2015.
- [20] 陈晶晶. 几种原料药中有机溶剂残留量的测定方法研究[D]. 武汉:湖北中医药大学,2012.