

微波催陈食醋的工艺研究

王常青¹ 朱志昂²

1(山西大学生命科学与技术院,太原 030006) 2(山西省粮油科学研究所,太原 030001)

摘要 研究了以活性炭为载体固载的 MnAc 、 FeCl_3 和 MnAc-FeCl_3 复合催化剂在微波诱导条件下对食醋的催陈作用。正交试验表明,经过活化处理的 MnAc 或 FeCl_3 均可使食醋中的酯含量提高,但 MnAc-FeCl_3 复合催化剂可以明显提高食醋中的总酯含量($P < 0.05$)。催化酯化的最佳条件是 $\text{MnAc}^+ \text{-FeCl}_3$ 锰复合催化剂用量为 4 g/L ,反应温度为 80°C 80°C 保温 30 min 。

关键词 复合催化剂,酯化作用,微波辐射,食醋陈化

优质的酿造食醋一般均需要经过较长时间的陈酿贮存,才能产生浓郁的香味和柔和的口感。食醋在陈酿后熟过程中,发生了复杂的物理化学反应,陈酿时间越长,形成的酯类也越多,风味越好。为加速醋的陈化,人们已经研制了静电催陈法和激光催陈等方法^[1]。

微波催化技术是近代科技发展的成就之一^[2],试验中以 MnAc 、 FeCl_3 为催化剂,通过固载和活化后,加入到醋中,然后进行微波催化。通过分析辐射前后食醋中总酸、总酯、氨基酸态氮等指标的变化,探索人工陈化老熟酿造食醋的新方法。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 试验材料

酿造食醋,由太原市古灯调味品有限公司提供,原醋总酸 4.71 g/100 mL ,总酯 2.62 g/100 mL 。载体活性炭由上海活性炭有限公司活性炭厂、保定市净化材料厂提供,硅胶由青岛美高集团、九江华雄化工有限公司提供; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 3 由天津化工设计院提供。 MnAc 、 FeCl_3 以及实验中所用的试剂均为分析纯。

1.1.2 主要仪器与设备

驻波场微波催化加热系统,由本课题组研制(中国专利受理号 CN03436198.6),微波输

出功率 $0.8 \sim 4.8 \text{ kW}$,可调,辐射频率 2450 MHz ;aa320-原子吸收分光光度计,上海分析仪器总厂出品;821 型袖珍数字式 pH 离子计,由中山大学电子厂生产;SX2-4-10 箱式电阻炉,由天津市中环电源设备厂生产;其他仪器均为常规。

1.2 试验方法

1.2.1 催化剂的担载及担载量计算

称取一定量的催化剂,溶于 3 倍质量的蒸馏水中,溶解后将 2 倍于催化剂质量的活性炭、氧化铝或硅胶加入到催化剂溶液中,加热回流 3 h ,然后将溶液浓缩至几乎蒸干,冷却、抽滤,用蒸馏水冲洗至无色,用铁试剂和锰试剂检测洗液,判断抽滤终点;取出活性炭,于 120°C 干燥 6 h ,然后在箱式电阻炉中, 350°C 以上活化 1 h 。在干燥器中冷却后称重,计算催化剂的固载量。固载率的计算公式为 $(W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$ 。 W_1 为担载前的载体质量, W_2 为吸附干燥后载体质量。

1.2.2 正交实验及数理统计方法

根据筛选试验,拟订了以 MnAc 、 FeCl_3 、 MnAc-FeCl_3 复合催化剂,在不同催化剂用量、微波加热温度、保温温度下的 4 因素 3 水平的正交试验方案(表 1 所示)。试验结果用“学稻正交试验软件”进行方差分析。

1.2.3 微波催化试验步骤

微波催化装置如图 1 所示。把一定质

表 1 $L_9(3^4)$ 正交试验因素水平表

水平号	催化剂 (A)	用量 (B)/g·L ⁻¹	催化温度 (C)/°C	保温温度 /°C
1	复合催化剂	1.0	70	40
2	锰催化剂	2.0	80	60
3	铁催化剂	4.0	90	80

量的用载体担载的催化剂放入尼龙袋中扎紧,用与欲催化的食醋 pH 相同的乙酸溶液浸泡 10 min 后,放入微波反应器 3 中;按照 CN03436198.6 所述的方法,泵入一定质量的食醋进入微波反应器,启动磁控管 4 对微波炉 2 中的醋和催化剂进行辐射加热;当食醋加热到指定温度时,开启阀门 9 使醋流入保温与收集罐 11 中,在设定温度下保温 30 min;流入保温罐的醋温由换热器 8 来调节,保温结束后,将醋迅速冷却到室温待测总酸总酯。

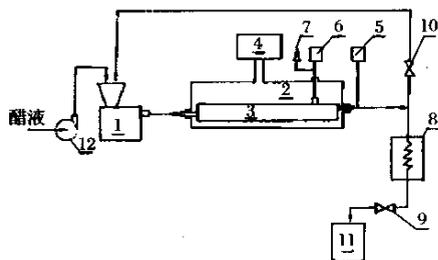


图 1 微波催化食醋装置与工艺流程图

1.2.4 总酸总酯的分析测定

采用连续电位滴定法测定^[3]。

1.2.5 铁、锰离子含量与溶出量的分析测定

食醋中铁、锰离子的含量按照 GB12396-1990 中的方法测定。催化后,测定食醋中的铁或锰离子的溶出量 $X_1 = X_2 - X_0$, 式中 X_2 为微波催化后,醋中的铁或锰离子的含量; X_0 为催化前醋中铁或锰离子的含量。

1.2.6 氨基酸态氮的测定

定按 GB/T5009.54 的规定执行。

1.2.7 还原糖的测定

按 GB/T5009.7 的规定执行。

2 结果与讨论

2.1 铁、锰催化剂担载体的筛选

实验中选取了 6 种物性参数相近的颗粒型

催化剂载体,进行固载实验。结果表明(见表 2)氧化铝($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)不仅对锰盐和铁盐的吸附固载率不高,而且在浸渍 FeCl_3 时,与铁盐发生化学反应,产生了白色浑浊,所以不宜用作载体。大孔微球硅胶对 FeCl_3 和 MnAc 的固载率为 11.62%~16.10%,固载效果明显不如活性炭高。用活性炭作为担载体时,无论是担载锰盐还是铁盐,无论是哪一种型号,固载率均比氧化铝和硅胶高得多,所以最终选用活性炭为 MnAc 和 FeCl_3 的担载体。

表 2 不同担载体的固载率试验表

催化剂	载体	载体的物性		固载率 /%
		比表面积 / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容 / $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	
FeCl_3	活性炭 1#	504	0.70	18.08
MnAc	活性炭 1#	504	0.70	23.24
FeCl_3	活性炭 2#	338	0.76	23.68
MnAc	活性炭 2#	338	0.76	25.85
FeCl_3	活性炭 3#	109	0.46	23.17
MnAc	活性炭 3#	109	0.46	27.54
FeCl_3	氧化铝 1#	175	0.51	2.21
MnAc	氧化铝 1#	175	0.51	4.57
FeCl_3	硅胶 1#	320	0.75	14.33
MnAc	硅胶 1#	320	0.75	16.10
FeCl_3	硅胶 2#	450-520	0.6-0.8	14.96
MnAc	硅胶 2#	450-520	0.6-0.8	11.62

从表 2 还可以看出,无论哪种型号的活性炭,对 MnAc 的固载率均高于 FeCl_3 。同时还发现,在所选用的 3 种型号的活性炭中,比表面积为 $108\sim 338\text{m}^2/\text{g}$,孔容为 $0.46\sim 0.76\text{mL}/\text{g}$ 的载体活性炭对铁、锰盐的吸附固载率较高。

2.2 正交试验结果的直观分析

2.2.1 催化剂及用量对催陈/酯化效果的影响

酯化反应可以用酸催化, FeCl_3 作为提供质子的催化作用已被公认^[4],而 MnO_2 和锰盐可用做氧化催化剂^[5]。试验中所选用的催化剂之所以能在微波辐射下加速醋中有机物的酯化,是由于铁、锰氧化物及其盐类在微波场有诱导催化作用,即微波可以通过激活催化剂,再由该催化剂催化相应的化学反应。这就要求所用的催化剂必须能与微波发生强的相互作用。具文献报道^[6]能与微波产生强作用的物质一般为 P 区的过渡金属及其氧化物,在一定条件

下,这类物质不同价态的离子可共存于同一晶体中,形成非化学计量比的缺陷结构,从而产生偶极子。在微波辐射的情况下,电子就能从一种价态的离子转移到另一种价态的离子上,从而产生松弛的极性效应,在微波场中,这类物质产生表面电磁场,同时升温引起能量损耗。这种表面电磁场可以改变固体的表面效应,改变分子的能量类型和碰撞方位,提高分子的碰撞概率,使原来没有催化活性,或催化活性不强的物质产生较强的催化活性^[6]。试验中选用2种属于上述过渡金属的盐,经吸附固载和氧化活化,使之成为食醋陈化的微波诱导催化剂。

从因素指标趋势图2中可以看出,微波诱导的催化活性顺序是:铁锰复合催化剂>铁盐催化剂>锰盐催化剂。同时可以看到,3种催化剂的催化效果都是随着用量的增加而增强,

且用量多少对催化影响最大。

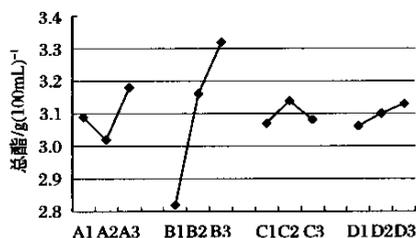


图2 因素指标趋势图

正交实验表明,采用铁锰复合催化剂、催化剂用量为4%时,催化效果最好。从表3可以看出,催化剂用量较高时,总酸含量略有下降,可能是微波催化使一部分有机酸发生了前述的氧化或酯化反应所致。不过,经统计分析,正交试验过程的总酸变化并不显著($P < 0.10$)。

表3 正交试验结果

序号	水平号				总酯 /g·(100 mL) ⁻¹	总酸 /g·(100 mL) ⁻¹
	催化剂(A)	用量(B)	催化温度C	冷却方式D		
1	1	1	1	1	2.75	4.74
2	1	2	2	2	3.20	4.67
3	1	3	3	3	3.33	4.58
4	2	1	2	3	2.82	4.76
5	2	2	3	1	3.03	4.62
6	2	3	1	2	3.22	4.57
7	3	1	3	2	2.88	4.65
8	3	2	1	3	3.24	4.70
9	3	3	2	1	3.41	4.52
均值 k_1	3.09	2.82	3.07	3.06		
均值 k_2	3.02	3.16	3.14	3.10		
均值 k_3	3.18	3.32	3.08	3.13		
极差 R	0.09	0.50	0.07	0.07		

注:表中 k 值为总酯的均值。

2.2.2 催化温度和保温温度的影响

从理论上讲,高温有利于酯化反应,但是从图2可以看出,80℃时催化结果最好,90℃催化反而使总酸和总酯含量下降(见表3)。原因可能是,一方面高温会增加副反应^[7],另一方面,在较高温度下,低沸点物质汽化逸出率增大也会使总酸和总酯减少^[8]。试验表明,食醋微波催化之后,80℃保温30 min,酯含量最高。可能会在较高温度保持一段时间,从而巩固和加强酯化反应,促进有机成分向有利于陈化的方向

变化。

通过正交试验结果及直观分析可知,催化酯化的最佳优水平是A3B3C2D3。即当用4.0g/L复合催化剂,微波催化温度为80℃,并且在80℃保温30 min,可以获得最佳的催陈效果。极差顺序是 $R_B > R_A > R_C/R_D$,即影响催化酯化的顺序是:催化剂用量>催化剂类型>催化温度/保温温度。

2.3 方差分析

通过对表3中的数值进行方差分析,结果

表明,在不考虑各因素的交互作用时,催化剂用量大小对微波催化酯化效果有显著影响($P < 0.05$,表4);催化剂类型不同对微波催化酯化效果也有影响,但是差异不显著($P < 0.10$)。

催化剂种类、催化剂用量、催化温度和保温温度的变化,对于催化后的总酸含量来说均无显著影响($P > 0.05$,方差分析表略)。

表4 (总酯)正交试验方差分析表

因素	S值	自由度 f	方差	F比	显著性(置信度 $\alpha=0.05$)
催化剂(A)	0.04	2	0.02	4.37	
催化剂用量(B)	0.40	2	0.20	48.91	*
催化温度(C)	0.01	2	0.00	1.17	
保温温度(D)	0.01	2	0.00	0.83	
误差 e	0.02	4.00	0.00		

$F(1-a)=19.00$

注:分析过程以因素C、D为误差来源。

2.4 铜、锰催化剂的吸附稳定性和重复使用性能

提高催化剂用量有利于提高微波催化酯化作用,但是,如果铁锰催化剂溶于食醋中过多,不仅影响食醋的色泽、风味,而且有可能影响使用者的健康。尽管试验中选用了有强吸附性能的大孔载体活性炭固载催化剂,但从食品安全考虑,还是测定了铁锰复合催化剂催化食醋后,醋中的铁、锰离子含量。结果表明(表5),在第1次使用催化剂催化食醋时,从载体中溶出的铁、锰离子较多;从第2次使用以后,溶出的铁、

锰离子明显减少,并且逐渐趋于稳定,而且铁、锰离子的溶出量较小,安全性较高。分析使用催化剂次序与总酯增加率的关系,可以看出,在第1次用催化剂的催化活性最高,总酯增加率达到30.5%;在第2~4次使用的效果比第1次稍差,但总酯增加率变化不大,保持在25.4%~23.3%。可以证明催化剂吸附稳定性较高,重复使用性较好。

2.5 微波催陈食醋的化学稳定性

对照试验结果表明,催化后的食醋总酯含量较原醋有较大增加(见表5和表6)。在稳定

表5 铁锰复合催化剂催化后食醋中的铁、锰离子含量

催化剂使用次序	锰离子含量 /mg·kg ⁻¹	锰离子溶出量 /mg·kg ⁻¹	铁离子含量 /mg·kg ⁻¹	铁离子溶出量 /mg·kg ⁻¹	总酯增加率 /%
未催化原醋	19	-	132	-	-
第1次	83	64	258	136	30.5
第2次	29	10	172	40	25.4
第3次	26	7	159	27	24.8
第4次	23	4	150	18	23.3
第5次	23	4	146	14	20.5

注:铁锰复合催化剂用量为4g/L,微波加热温度为80℃。

表6 不同陈化食醋的部分成分分析

	总酯 /g·(100 mL) ⁻¹	总酸 /g·(100 mL) ⁻¹	氨基酸态氮 /g·(100 mL) ⁻¹	还原糖 /%
新酿食醋(未陈化)	2.62	4.70	0.20	1.75
微波催化陈化食醋(放置24h)	3.40	4.58	0.17	1.66
微波催化陈化食醋(放置10d)	3.13	4.65	0.17	1.65
微波催化陈化食醋(放置20d)	3.14	4.67	0.16	1.67
微波催化陈化食醋(放置30d)	3.15	4.67	0.18	1.67
微波催化陈化食醋(放置40d)	3.13	4.69	0.17	1.66

性实验中,食醋在催化后的一段时间内,成分尚不稳定,放置 10 d 时测定的总酸、总酯与放置 24 h 的总酸、总酯有较大的变化,可能是这段时间酯化平衡向水解方向发展的结果。氨基酸态氮和还原糖在放置 10 d 时也比 24 h 有较大的下降,可能是微波促进了美拉德反应^[1]。当食醋放置到 20 d 后,总酯、总酸、氨基酸态氮和还原糖 4 项指标均趋于稳定(见表 6)。以上分析表明,食醋在微波催化后,应当放置 10 d 左右,才能得到比较稳定的陈化醋。

3 结 论

以 $MnAc-FeCl_3$ 为催化剂、微波诱导催陈食醋,可以提高醋中的总酯水平,催化稳定性较好,安全性较高,放置 40 d 的总酯水平与自然陈酿 4~5 个月的食醋相近,为实际应用奠定了基础。

致谢 本试验是在赵江霞、胡士萍、魏智云等同学的协助下完成的,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- 1 蒋要庭,孙英. 激光和高压静电场催陈食醋研究[J]. 中国调味品, 1999(8): 11~13
- 2 Belda O, Moberg C. Substituted Pyridylamide Ligands in Microwave-Accelerated $M(0)$ -Catalysed Allylic Alkylations[J]. Synthesis, 2002, 25, 1601~1606
- 3 黄诚,尹红,周金森. 食醋中总酸总酯含量的连续测定[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(12): 41~43
- 4 朱秀林. Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate with $FeCl_3$ /pyromellitic acid[J]. Eur Polym J, 2003, 39, 2161~2165
- 5 王利民,田禾. 精细有机合成新方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 3
- 6 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 2000
- 7 徐峰,张淘,余贵立. 微波催化合成乙酸正戊酯的研究[J]. 热固性树脂, 2000, 15(5): 68~69
- 8 植中强,李红樱. 微波催化酯化合成乙酸乙酯[J]. 化学工程师, 2002(2): 13~15

Study on Catalysis and Ageing of Vinegar by Microwave

Wang Changqing¹ Zhu Zhiang²

¹(Institute of Life Science and Technology, Shanxi University, Taiyuan, 030006)

²(Shanxi Institute of Cereal and Oil Food Science, Taiyuan, 030001)

ABSTRACT Catalysis and ageing of vinegar were studied using microwave with the catalysts of $MnAc$, $FeCl_3$ and $MnAc-FeCl_3$, which is supported by activated carbon. The results of orthogonality experiment showed that active $MnAc$ or $FeCl_3$ could increase the level of esters in the vinegar while the reunite catalyst ($MnAc-FeCl_3$) could increase the level of total esters ($P < 0.05$). The best reaction conditions of esterification are the reunite catalyst concentration 4% and reaction temperature 80°C for 30 min.

Key words complex catalyst, esterification, microwave radiation, vinegar ageing

市场
动态

美国饮料业巨头纷纷出击 2005 年果味水市场

美国几家大型饮料公司日前纷纷制定计划,打算于 2005 年年初推出各自旗下的果味水饮料新品牌。美国 2005 年年初的果味水市场将呈现出一派繁荣景象。

可口可乐公司计划于 2005 年第一季度推出其旗下瓶装水品牌 Dasani 的 2 种口味的果味水,即柠檬果味水和树莓果味水。

百事可乐公司也将推出 Flavour Splash 和 Aquafina Sparkling 2 种品牌的新型果味水,前者有树莓口味、柑橘类水果混合口味以及野莓口味;后者则有柠檬和青柠以及莓果等口味。此外,雀巢公司也打算为其果味水系列再添新品,计划于 2005 年第一季度推出“雀巢纯净生活”品牌果味水。这种品牌的果味水将有桔子、柠檬、草莓以及树莓等多种口味。