

食盐抗固结剂试验研究

温怀轲, 郑如清, 张世朝

(青海省盐业股份有限公司, 青海 西宁 810003)

摘要: 盐结块的特性是影响食用盐产品质量的重要指标之一,也是长期以来一直困扰生产、销售与消费过程中的头痛问题。我国制盐企业防止盐粒结块的主要办法是向盐中添加亚铁氰化钾,对防止食盐结块具有一定的作用。但由于许多国家对食盐品质的严格要求,使得添加亚铁氰化钾防止食盐固结的方法受到了限制。通过实验,选择合理有效的抗结剂并确定添加量、添加方法,使产品具有了更好的防结块性和使用性,从一定程度上提高了食用盐的产品质量和产品品质。

关键词: 食用盐; 抗固结剂; 柠檬酸铁铵

中图分类号: TS36

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2012)04-0048-04

1 概述

食盐(NaCl)是人民生活中不可替代的必需品,又是人体必不可少的矿物质,对调整人体机能、维护人体健康有极重要的作用。食用盐在生产、销售与使用过程中,最大的困难是盐的结块问题。结块是氯化钠晶体的固有特性,无论是精制盐还是粉洗盐,虽经脱水干燥,但仍含有少量水分。从附着液的饱和度分析,当相对湿度低于75%时盐粒附着液蒸发水分,随附着液不断浓缩,盐类按不同的饱和度先后结晶析出形成盐粒间的“交联”;当盐在相对湿度为75%以上时,盐粒吸收水分(吸湿),溶解盐类。随环境湿度和温度不断变化,盐粒表面附着液蒸发与吸湿的过程交替发生,盐粒间不断重复“交联—溶解—交联”现象,当达到一定程度,形成盐粒间的牢固粘结。

影响盐固结的因素很多,就晶体产品本身而言,主要包括粒度、粒度分布、温度、湿度及水分含量。均匀整齐的粒状晶体的结块倾向最小,盐颗粒大,且分布均匀,可增加盐层中的空隙率,盐粒更容易流动,产生固结的倾向就小;

如果盐粒细,且分布不均,则造成盐层紧密堆积,促进盐粒的固结^[1]。实际生产过程中靠控制盐的粒度及粒度分布解决结块问题难度极大,缓解食盐结块的另一最常用有效的方法就是添加抗固结剂,国内广泛使用的抗结剂是亚铁氰化钾,而国外添加的主要是碱式碳酸镁^[2]。

亚铁氰化钾是一种低成本、添加方便、效果明显的抗结块剂,对防止食用盐的结块具有一定的作用。但在申报绿色食品时受《绿色食品—食用盐》中亚铁氰化钾限量指标的限制,或食盐出口时受许多国家对食盐及食品加工用盐产品中“不得检出亚铁氰化钾”的规定时就出现问题。所以,选择一种经济有效、添加方便和不影响食盐品质的抗结块剂,仍是当前制盐行业的一个课题。

目前,国内内容许添加到“盐及代盐制品”中的抗结剂主要包括二氧化硅、硅铝酸钠、硅酸钙、亚铁氰化钾(钠)、柠檬酸铁铵等。根据企业目前生产工艺及盐的颗粒、分布状况,必须选择一种符合《绿色食品—食用盐》及食盐出口相关标准要求的添加剂,达到抗结块的作用。

我们选择柠檬酸铁铵、大豆多糖作为添加

收稿日期: 2012-06-04; 修回日期: 2012-06-18

作者简介: 温怀轲(1970-),男,工程师,从事湖盐生产、质量管理工作。E-mail: whk@qhsalt.com.cn。

剂进行试验 ,确定了一种替代亚铁氰化钾的绿色抗结块剂 ,及其添加量和工艺条件 ,使产品具有了更好的防结块性、使用性和适宜性。

2 试 验

2.1 试验设计

按抗结剂抗固结机理 ,为使食用盐达到理想的防结块效果 ,必须使抗结剂均匀地分布到每个盐粒表面。通过多年的生产实践 ,各制盐企业均采用添加相对较均匀的水溶湿法加工工艺。因此 ,我们选择溶解度较好的抗结剂柠檬酸铁铵和大豆多糖作为试验对象。

《绿色食品—食用盐》及《食用盐》国家标准中白度、碘含量、水分含量等指标为强制性指标。湿法添加抗结剂时必须同步考虑抗结剂溶液的色泽及 pH 对食盐白度及碘含量的影响。试验中对样品相应进行白度、碘含量、水分含量的测定 ,以确定添加量及工艺要求。

取两组品质状况相同 ,不含任何抗结块剂的精制碘盐 1 000 kg 作为载体 ,按 GB/T13025《制盐工业通用实验方法》分别测定其碘含量、白度及水分 ,并记录。以柠檬酸铁铵和大豆多糖替代亚铁氰化钾作为食盐抗结块剂 ,分两组进行试验。第 1 组加入柠檬酸铁铵 ,第 2 组加入大豆多糖;按 10 mg/kg、20 mg/kg、30 mg/kg、

40 mg/kg 的浓度以湿法分别均匀加入到 4 份精制碘盐中 ,另一份加入亚铁氰化钾按 10 mg/kg 的浓度均匀加入作对比。同时 ,按生产实际用 50 kg 内衬塑料编制袋密封包装 ,码垛 ,库房存放。实验周期 6 个月 ,每 2 个月观察对比一次盐的固结情况 ,并取样检测碘含量、白度及水分 ,为生产选择合适的抗结剂提供试验依据。

2.2 试验设备

电子天平 ,NV212B/2 型 ,精度 ± 0.01 g; 电子天平 ,FA - 1004 型 ,精度 ± 0.001 g; 量筒 1 000 mL; 混料机 WZL - 0.3。

2.3 试验过程

将精制盐分为两组 ,每组 5 份 ,每份 100 kg 编号备用。同时 ,对该 10 份盐抽样测定碘、白度及水分含量 ,并记录(详见表 1 添加前) 。按 1 000 mg、2 000 mg、3 000 mg、4 000 mg 准确称取柠檬酸铁铵和大豆多糖 ,分别溶于 500 mL 水中编号(1 ~ 8 号) 备用; 另准确称取 1 000 mg 亚铁氰化钾两份 ,分别溶于 500 mL 水中编号(9 ~ 10 号) 备用。

按编号(1 ~ 4 号) 将已配好的柠檬酸铁铵溶液分别加入到 100 kg 盐中在混料机内搅拌 3 ~ 5 min ,每份用 50 kg 包装袋分装为 2 袋 ,在外袋表面标记编号、添加剂名称及加入量 ,抽取样品。同样 ,按编号将已配好的大豆多糖 (5 ~ 8 号)

表 1 添加抗结剂前相关数据
Table 1 Relevant data before adding anti-caking agent

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
碘/mg · kg ⁻¹	26.4	25.5	28.1	24.8	28.0	28.2	26.8	26.0	27.2	29.4
白 度/°	82	81	82	83	82	82	83	81	80	83
水 分/%	0.36	0.32	0.42	0.37	0.38	0.34	0.31	0.46	0.33	0.41

表 2 添加抗结剂后相关数据
Table 2 Relevant data after adding anti-caking agent

内 容	柠檬酸铁铵				大豆多糖				亚铁氰化钾	
编 号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
浓度/mg · kg ⁻¹	10	20	30	40	10	20	30	40	10	10
碘/mg · kg ⁻¹	28.6	26.3	26.2	25.2	27.6	26.4	25.8	29.6	27.4	27.6
白 度/°	80	81	78	75	81	80	82	81	80	82
水 分/%	0.84	0.82	0.89	0.84	0.85	0.82	0.80	0.92	0.80	0.88

和亚铁氰化钾(9~10号)分别加入到100 kg盐中搅拌,分装为2袋,并标记,抽取样品,按生产实际封口,随机码垛,库房自然存放。同时,对抽取的10份样按GB/T13025《制盐工业通用实验方法》分别测定其碘含量、白度及水分,测定结果见表2。

从数据看出,柠檬酸铁铵浓度加大时白度下降较为明显,其它无明显变化。

以后每2个月观察对比一次盐的固结情况,并取样检测碘含量、白度及水分,其数据详见表3。

表3 每间隔2个月3次观察检测数据
Table 3 Three detected data sets every two months

内容		柠檬酸铁铵				大豆多糖			亚铁氰化钾		
编 号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
第1次数据	浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	10	20	30	40	10	20	30	40	10	10
	碘/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	26.2	24.2	20.3	29.7	27.2	22.3	31.7	33.3	27.7	26.7
	白度/ $^{\circ}$	80	80	77	75	81	81	82	81	81	82
	水分/%	0.65	0.74	0.68	0.64	0.67	0.72	0.62	0.68	0.70	0.68
	固结情况	袋口结块	无	无	无	袋口结块	袋口结块	袋口结块	无	无	无
第2次数据	碘/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	28.5	24.2	21.2	28.9	27.0	25.5	28.8	28.9	26.7	28.2
	白度/ $^{\circ}$	81	80	75	74	81	80	82	83	83	82
	水分/%	0.52	0.58	0.50	0.51	0.52	0.54	0.50	0.50	0.56	0.51
	固结情况	袋内结块	无板结	无	无	袋内板结	袋内板结	袋内结块	袋口结块	袋口结块	无
第3次数据	碘/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	24.2	21.2	25.5	26.6	29.6	21.8	24.2	31.6	24.8	25.2
	白度/ $^{\circ}$	81	81	76	75	81	82	82	83	83	82
	水分/%	0.36	0.36	0.34	0.36	0.41	0.41	0.36	0.42	0.36	0.42
	固结情况	袋内结块	袋口结块	无	无	袋内板结	袋内板结	袋内板结	袋内结块	袋内结块	袋口结块

2.4 试验结果对比

由以上数据可以看出,碘含量、白度无明显变化,水分随时间增加而下降。相同码垛层内与亚铁氰化钾对比,柠檬酸铁铵10 mg/kg袋内出现部分结块现象,20 mg/kg以上抗结效果明显,但30 mg/kg以上时对白度影响较大。加大大豆多糖抗结效果不明显,袋内出现板结现象。特别说明的是,1)添加相同浓度的同种抗结剂后,样品结块及板结程度与码垛叠压情况有关,上层结块及板结程度较轻,下层较严重;2)试验过程中人为添加了0.5%的水分,样品在库房自然存放。在生产过程中湿式添加后相应进行热风干燥,可有效降低盐产品水分含量,增强抗固结效果。

试验结果对比,当柠檬酸铁铵加入量在20~30 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时优于亚铁氰化钾的抗结效果,且满足国标食用盐及绿色食盐标准要求。

同时,提高了食用盐产品质量和产品品质。

3 结 论

在生产过程中选择抗结剂防止食盐结块,必须按《食品添加剂使用标准》的规定,考虑抗结剂的性质及产品用途,综合确定抗结剂的种类、加入量和添加工艺。以柠檬酸铁铵为抗结剂时,选择加碘干燥后湿法加入。同时,利用混料设备增加抗结剂在盐粒表面分布的均匀性;工艺条件容许时,可在混料后进行热风干燥有效降低盐粒表层附着液含量,以增强柠檬酸铁铵的抗固结效果。通过试验证明,以柠檬酸铁铵替代亚铁氰化钾为食盐抗结剂不仅较好地解决了食盐结块的问题,而且满足了绿色食品申报及食盐进口国对亚铁氰化钾限量指标的规定。另外,由于柠檬酸铁铵在医药上用作补血药,以治疗缺铁性贫血;食品上作为铁强化营养

剂,补充人体必须的铁元素,以维护人体健康。因此,以柠檬酸铁铵替代亚铁氰化钾为食盐抗结剂除提高了食盐抗结效果,还从一定程度上增加了食用盐的产品质量和产品品质,增强了食盐产品的使用特性和适宜性,是一种值得推广的绿色食盐抗结剂。

参考文献:

- [1] 夏庆鑫. 盐的固结及防止方法初探[J]. 中国井矿盐, 1995, 26(2): 22-24.
- [2] 张家凯,蔡荣华,张凤友. 抗结块新型精制盐工艺研究[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(4): 26-28.

Research on Anti-caking Agent of Edible Salt

WEN Huai-ke, ZHENG Ru-qing, ZHANG Shi-chao
(Qinghai Salt Co. Ltd, Xining 810003, China)

Abstract: The feature of salt caking is one of the important indexes affecting the quality of edible salt and also a headachy issue puzzling production, selling and consumption of Salt. The method mainly adopted by salt manufacturers in China to anti caking is adding potassium ferrocyanide to salt, Which has some effectiveness to prevent edible salt from caking. However, strict requirements on salt quality by many countries made this method be restricted. Selecting a reasonable and effective anti-caking agent and fixing the quantity and way of adding through experiments have made the salt product have better property of anti-caking and usability, thus the quality of edible salt has been limproved to some extent.

Key words: Edible salt; Anti-caking agent; Ammonium ferric citrate

(上接第41页)

Sn-doped TiO₂ Nano-materials: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity

WANG Wei-min, DU Ji-min, SANG Ran-ran, ZHU Gai-gai, YANG Hao, FU Lei-xia
(College of Chermistry & Chemical Engineering, Anyang Normal University, Anyang, 45500, China)

Abstract: The Sn-doped TiO₂ nanomaterials were successfully prepared using Co-precipitation method with ethanol as solvent, 1-butyl-3-methy limidazolium tetrafluoroborate([Bmim] [BF₄]) as surfactant, tetrabutyl titanate (Ti(OC₄H₉)₄) and tin(IV) chloride pentahydrate (SnCl₄ • 5H₂O) as reaction precursor, ammonia as precipitation agent. The structure, morphology, thermodynamic stability, optical property and surface area of the synthesized Sn-doped TiO₂ nanocrystals were characterized by XRD, FESEM, TG-DSC, UV-Vis and BET. UV-vis experiments results show red-shift absorption of 35 nm in comparison with pure TiO₂, leading to good photocatalytic activity. The experimental results indicated that the Sn-doped TiO₂ prepared in the alcohol and ionic liquid system trend to form the spherical anatase nanocrystals. The liquid-phase photocatalytic degradation of methyl orange was used to test the photocatalytic activity of the synthesized materials. It was found that the sample Sn-doped TiO₂ with the 7% concentration prepared in 2 mL ionic liquid showed the better photoactivity. Under UV irradiation for 90 min, TiO₂ doped with 7% Sn have the better photodecomposition efficiency with up to 97% than other samples, which are contributed not only to inhibit the recombination of photoproduced electrons and holes, but also narrow the band gap of TiO₂.

Key words: TiO₂; Co-precipitation method; Photocatalytic activity; Methyl orange