

气相色谱/质谱联用分析天然橡胶 鲜胶乳凝固中的乳清成分

丁丽^{1,2},黄茂芳²,张北龙²,黄红海²,程盛华^{2*}

(1.海南大学 环境与植物保护学院,海南海口 570228;2.中国热带农业科学院农产品加工研究所,广东 湛江 524001)

摘要:利用气相色谱/质谱联用方法分析天然橡胶鲜胶乳在不同凝固工艺下的乳清成分。分析结果表明:酸凝固乳清中响应的峰较少且丰度值较小;微生物凝固乳清和酶凝固乳清中2,6-二甲基苯胺、N-甲基水杨酰胺和1H-咪唑-3-乙胺等胺类物质明显增多。

关键词:天然胶乳;生物凝固;有效成分;气相色谱/质谱联用

中图分类号:TQ332.1;O657.63 **文献标志码:**B **文章编号:**1000-890X(2013)09-0563-04

在现行的天然胶乳凝固工艺中,生物凝固因具有成本低、时间短且所制得的产品质量好等优点,有逐步取代传统酸凝固工艺的趋势。以微生物培养液替代传统的甲酸、乙酸等加入鲜胶乳中,利用微生物产生的代谢物,破坏鲜胶乳的稳定性从而达到凝固的目的,可获得具有较高的理化性能和良好硫化特性的产品^[1-3]。与传统酸凝固工艺相比,生物凝固虽然凝固时间和效果相差不大,但生物凝固胶的性能明显优于酸凝固胶,原因可能是生物凝固液具有生命特征,能持续产生大量的复杂代谢产物,如产生的酶也能破坏胶乳的稳定因素而使胶乳发生凝固,因此生物凝固的机理远比酸凝固复杂得多。

近期的研究^[4-7]发现:与酸凝固胶相比,干燥后的微生物凝固胶交联反应进行得更充分,可能是天然胶乳中含有大量的非胶组分有助于橡胶粒子的交联;同时微生物凝固胶还具有更好的硫化特性,可能是微生物分解胶乳中的部分蛋白质生成胺类物质,形成天然的硫化促进剂,使胶料的硫化速度加快;而酸凝固胶乳中的非胶组分被酸降解,缺少生成胺类物质的机制,降低了橡胶的交联

密度和硫化特性,从而使拉伸强度降低。在应用中还发现,在生物凝固工艺中循环利用乳清作为凝固液的效果比首次培养的凝固液更好。

本工作采用气相色谱/质谱分析技术对几种胶乳凝固乳清的成分进行分析,以找出生物凝固液中能提高天然橡胶性能的有效成分。

1 实验

1.1 试验仪器及条件

7890A-5975C型气相色谱/质谱联用仪,配有电子轰击源(EI),美国安捷伦公司产品;HI-TACH CR22GⅢ型高速冷冻离心机,日本日立公司产品;N-EVAP112型水浴氮吹仪,美国 Organomation公司产品;IKA MS3型旋涡混合器,德国 IKA公司产品。

质谱条件:样品进样方式 GC自动进样器;柱箱程序 60℃保持5 min,然后以3℃·min⁻¹升温速率升温到280℃,保持30 min;载气 纯度不小于99.999%的氦气;进样量 1.0 μL;进样口温度 250℃;进样分流比 5:1;电子轰击源 70 eV;辅助加热器温度 280℃;色谱柱 HP-5MS(30 m×250 μm×0.25 μm)石英毛细管柱;流速 1 mL·min⁻¹;采集模式 全扫描;溶剂延迟时间 7.5 min;离子源温度 230℃;MS四极杆温度 150℃。

基金项目:海南省自然科学基金资助项目(511120)

作者简介:丁丽(1982—),女,河南信阳人,中国热带农业科学院农产品加工研究所助理研究员,学士,主要从事天然橡胶的制备工艺研究工作。

*通信联系人

1.2 试液制备

1.2.1 胶乳生物凝固中的培养液和凝固液

(1) A 菌培养液: 水 100 g, 酵母粉 2 g, 蛋白胨 1 g, 葡萄糖 2 g。120 °C 下高压灭菌 30 min, 冷却后接 A 菌, 接种量为 5 : 100 (体积比), 在 30 °C 下, 150 r · min⁻¹ 摇床培养两天。

(2) 生物凝固液: 取自然凝固胶中的乳清 1 kg, 按 5 : 100 (体积比) 加入糖蜜并接种 50 g A 菌培养液后, 在 30 °C 下静置培养 2 天。

1.2.2 胶乳凝固中的乳清

(1) 自然凝固乳清 N1: 取 10 kg 干胶质量分数为 0.25 的无氨鲜胶乳, 自然凝固后第 2 天挤出凝块中的水分并收集。

(2) 酸凝固乳清 N2: 取 10 kg 干胶质量分数为 0.25 的无氨鲜胶乳, 用含 10 mL 甲酸的 1 kg 清水凝固后, 第 2 天挤出凝块中的水分并收集。

(3) 生物凝固乳清 N3: 取 10 kg 干胶质量分数为 0.25 的无氨鲜胶乳, 用 1 kg 生物凝固液凝固后, 第 2 天挤出凝块中的水分并收集。

(4) 生物凝固培养后的乳清 N4: 取 10 kg 干胶质量分数为 0.25 的无氨鲜胶乳, 用 1 kg 生物凝固液凝固后, 第 2 天挤出凝块中的水分收集, 再按 5 : 100 (体积比) 加入糖蜜, 30 °C 下静置培养 2 天。

(5) 酶凝固的乳清 N5: 取 10 kg 干胶质量分数为 0.25 的无氨鲜胶乳, 用含 0.4 g 酶的 1 kg 清水凝固后 (此种方法凝固很快, 且橡胶质量接近生物凝固), 第 2 天挤出凝块中的水分并收集。

试验所用丁醇、氯化钠和无水硫酸钠均为分析纯, 无水硫酸钠用前于 650 °C 下灼烧 4 h, 贮于干燥器中, 冷却后备用。

1.3 乳清样品的处理

称取 20.00 g 均匀样品, 加入 10 g 氯化钠和 15 mL 丁醇, 在旋涡混合器中以 3 000 r · min⁻¹ 的速率提取 5 min, 在速率 8 000 r · min⁻¹、温度 10 °C 下离心 10 min, 吸取上层有机溶液于 50 mL 烧杯中, 同上步骤再提取 2 次, 合并有机溶剂, 过无水硫酸钠柱脱水后, 于 60 °C 水浴中用氮气缓缓吹至近干, 用移液枪定容 2 000 μL, 混匀。

2 结果与讨论

2.1 有机提取溶剂的选择

胶乳中非胶组分包括蛋白质、类脂物、丙酮溶

物、水溶物、酶和细菌等。除了水溶物能使生胶和橡胶制品吸潮、发霉和降低电绝缘性外, 其他组分都有提高生胶质量的可能。同时根据生物凝固的机理, 乳清中可能含有一些蛋白质或酶, 有可能与脂质牢固结合, 也有可能分子中含较多的非极性侧链, 且不溶于水以及稀盐、稀酸或稀碱溶液。乙醇、丙酮和丁醇等有机溶剂因具有一定的亲水性和较强的亲脂性, 是理想的脂蛋白提取液。而丁醇对与脂质结合紧密的蛋白质和酶的提取性能特别优异, 一是因为丁醇亲脂性强, 特别是溶解磷脂的能力强; 二是丁醇兼具亲水性, 在溶解度范围内不会引起酶的变性失活。此外, 丁醇提取法的 pH 值及温度选择范围较广, 适用于动植物和微生物材料。

2.2 乳清的成分分析

质谱全扫描在 301~500, 501~700 和 701~1 000 amu 范围内都没有采集到有效信息。在 100~300 amu 范围内扫描得到的自然凝固乳清 N1、酸凝固乳清 N2、生物凝固乳清 N3、生物凝固培养后的乳清 N4 和酶凝固乳清 N5 的总离子流谱分别如图 1~5 所示。

由图 1~5 可以大致看出: 在相同丰度值下对比, 酸凝固乳清 N2 中检测峰最少, 且没有响应很高的峰; 生物凝固乳清 N3 与自然凝固乳清 N1 中检测峰的数量差不多, 有几个峰响应比自然凝固乳清 N1 稍高; 生物凝固培养后乳清 N4 和酶凝固乳清 N5 的信息比较丰富, 比自然凝固乳清多了一二个响应很高的峰以及一些响应不是很高的峰。

几种乳清成分虽然各有区别, 但其基底成分

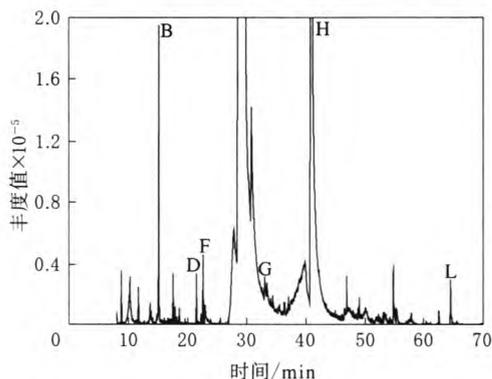


图 1 自然凝固乳清 N1 的总离子流谱

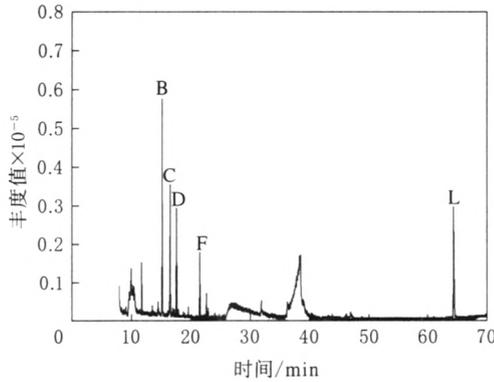


图 2 酸凝固乳清 N2 的总离子流谱

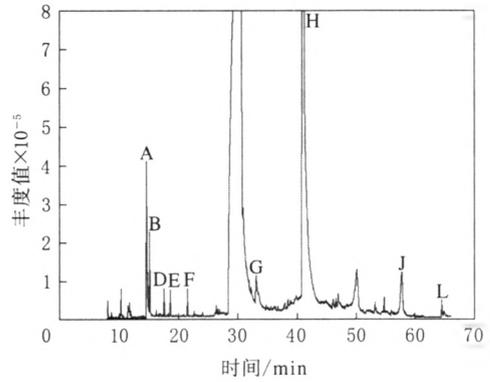


图 4 生物凝固培养后的乳清 N4 的总离子流谱

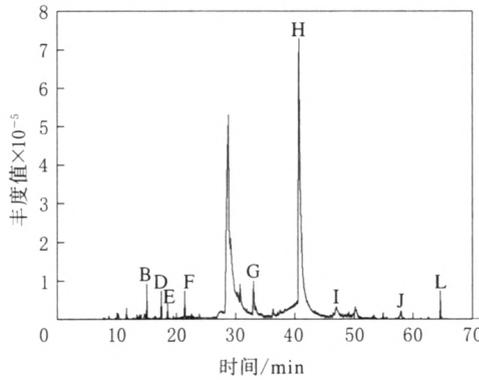


图 3 生物凝固乳清 N3 的总离子流谱

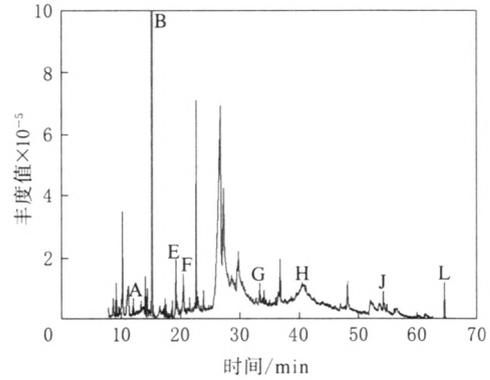


图 5 酶凝固乳清 N5 的总离子流谱

都一样,对比其中有显著差异的几个峰就有可能找到对凝固效果或橡胶质量有影响的成分。利用质谱数据库检索对有响应差异的峰进行定性,各类乳清样品主要成分对比见表 1。

由表 1 可知:酸凝固乳清 N2 中所含的 2,6-二甲基苯胺和 1H-吡啶-3-乙胺低于自然凝固乳清 N1;与自然凝固乳清 N1 相比,生物凝固乳清 N3 的棕榈酸甲酯、苯酚、N-甲基水杨酰胺、高香

表 1 各类乳清样品主要成分对比

成 分	峰号	自然凝固乳清 N1	酸凝固乳清 N2	生物凝固乳清 N3	生物凝固培养后的乳清 N4	酶凝固乳清 N5
4-(2-羟甲基-1-苄氧基)邻苯二甲腈	A	—	—	—	★★	★
2,6-二甲基苯胺	B	★★	★	★★	★★★★	★★★★★
苯乙烯	C	—	★	—	—	★
棕榈酸甲酯	D	★	★	★★	★★	★
苯酚	E	★	—	★★	★★★★	★★★★★
N-甲基水杨酰胺	F	★★	★	★★★★	★★★★	★★★★★
高香草醇	G	★	—	★★	★★	★★
1H-吡啶-3-乙胺	H	★	—	★★	★★★★	★★
苯并噻唑	I	★	—	★	★	★
环己-2-烯酮	J	★	—	★	★★	★★
1-氯-2-甲基-1-(N-甲基-N-苯基氨基)-1,3-丁二烯	K	★	—	—	—	★
1,2-苯二甲酸	L	★★	★	★★★★★	★★★★	★★★★★

注:峰号仅指同一丰度值下在几种乳清中存在差异的响应峰;★多少代表同一成分在不同乳清中的相对含量大小,同一乳清中各成分的含量差异不做比较。

草醇、1H-吡啶-3-乙胺、1,2-苯二甲酸含量均有所增大,其中1,2-苯二甲酸含量增大较明显,而这几种物质在酸凝固乳清 N2 中不含或含量很小;生物凝固培养后的乳清 N4 中 2,6-二甲基苯胺、苯酚、1H-吡啶-3-乙胺和环己-2-烯酮含量比生物凝固乳清 N3 更高,表明此类物质的增长与凝固液的培养时间有直接关系;酶凝固乳清 N5 所含物质与 N4 接近,且 2,6-二甲基苯胺、苯酚、N-甲基水杨酰胺和 1,2-苯二甲酸含量明显高于自然凝固乳清 N1。

酸凝固乳清 N2 中响应峰数量和丰度值都远小于其他凝固方式的乳清,表明酸凝固降解了胶乳中的非胶物质,使之成为水溶性的物质,在橡胶加工中流失。而 2,6-二甲基苯胺、N-甲基水杨酰胺、1H-吡啶-3-乙胺等胺类物质在微生物凝固乳清和酶凝固乳清中明显增多。

3 结语

采用气相色谱/质谱联用方法分析天然橡胶鲜胶乳几种不同凝固工艺下的乳清成分,发现微

生物凝固乳清中含有大量的 2,6-二甲基苯胺、N-甲基水杨酰胺和 1H-吡啶-3-乙胺等胺类物质,它们是否是影响胶乳生物凝固胶性能的有效成分还需进一步验证。

参考文献:

- [1] 陈泽能. 生物凝固生产标准胶技术及其效益分析[J]. 热带农业工程, 1999, 25(1): 10-12.
- [2] 张北龙, 刘培铭, 陆衡湘, 等. 工艺因素对鲜胶乳快速生物凝固速度的影响[J]. 热带作物学报, 2007, 28(1): 93-96.
- [3] 方日明, 黄和, 高波, 等. 海南垦区橡胶加工废水治理的现状和对策[J]. 热带农业科学, 1999, 19(1): 43-51.
- [4] 钟杰平, 李承鹏, 余晓东, 等. 微生物凝固天然橡胶与酸凝固天然橡胶的性能差异[J]. 弹性体, 2008, 18(4): 1-4.
- [5] 张北龙, 刘培铭, 邓维用, 等. 微生物凝固天然橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2012, 59(9): 553-557.
- [6] 曾宗强, 黄茂芳, 张北龙, 等. 制备工艺对 NR 性能的影响[J]. 橡胶工业, 2011, 58(7): 422-428.
- [7] 罗海珍. 影响天然橡胶物理机械性能的因素[J]. 热带农业工程, 2006, 30(1): 29-31.

收稿日期: 2013-03-05

特大型橡胶坝体硫化机面世

中图分类号: TQ330.4+7 文献标志码: D

1 台公称合模力达 6 000 t、系统压力 15 MPa、高 15 m、总质量近 1 500 t 的特大型橡胶坝体无缝搭接宽幅硫化机,日前在河北衡水佳兴工程橡胶有限公司制造成功,并正式应用于生产。这标志着我国在大型硫化机研制生产上迈出新步伐,并为大型橡胶坝体材料的生产制造提供了设备支持。

6 000 t 新型无缝搭接硫化机在生产中采用了错位无缝搭接、平面宽幅硫化、一次热成型等多项自主技术,大大改善了彩色橡胶坝体的内在质量和外观。同时,先进生产工艺和自动化控制系统也使该机完全具备生产制作超大型高水头、大跨度、无缝、高视感彩色橡胶坝体材料的能力。

近年来,我国水利工程建设步伐加快,但由于受硫化设备性能、平面宽幅等诸多因素的制约,超大型橡胶坝制作生产面临困难。有着多年从事橡胶坝体研制生产经验的衡水佳兴公司在吸收国外硫化装备工艺的基础上,组织科研人员开展超大型宽幅无缝搭接硫化机的设计、制造工作。经过

7 个月的连续攻关,成功制造出 6 000 t 新型无缝搭接硫化机。该机具有自动化程度高、系统压力大、机械性能好等特点,可满足超大型橡胶坝体的生产需求。

(摘自《中国化工报》,2013-07-02)

一种应用于汽车减振(震)制品的高抗疲劳性能橡胶配制原料

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由山东美晨科技股份有限公司申请的专利(公开号 CN 102146169A,公开日期 2011-08-10)“一种应用于汽车减振(震)制品的高抗疲劳性能橡胶配制原料”,涉及的高抗疲劳性能橡胶配方为:天然橡胶 50~80,顺丁橡胶 50~20,炭黑 N330 20~50,炭黑 N660 10~40,氧化锌 5~8,硬脂酸 1~4,石蜡 0.5~2,防老剂 RD 1~4,防老剂 4010NA 1~4,硫黄 1.2~2.5,促进剂 CZ 1.5~2.5。其耐疲劳性能可以满足国内外不同厂家对汽车减震制品胶料耐疲劳性能的要求。

(本刊编辑部 赵敏)