

掺杂胶乳快速定性分析方法的研究

邓爱妮, 周 聪, 叶海辉, 高丽花, 赖鸿楠, 赵 敏*

(中国热带农业科学院分析测试中心 海南省热带果蔬产品质量安全重点实验室, 海南 海口 571101)

摘要:研究掺杂胶乳快速定性分析方法。对新鲜原胶乳和掺入质量分数为0.05的淀粉、尿素、双灰粉、石灰粉的掺杂胶乳进行对比试验,结果表明:胶乳不凝固压片而直接用圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪干燥后,掺杂胶乳胶片的颜色和质感与原胶乳胶片有较大的差别;胶乳在乙酸的作用下凝聚成团,用凝胶样品压片机压制生成胶片,在用酸量、压片机压力、压片厚度和生胶片尺寸等条件相同的情况下,掺杂胶乳生胶片的撕裂点和拉伸长度明显低于原胶乳生胶片。圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪干燥试验或者生胶片物理性能试验可以用作现场掺杂胶乳质量的快速定性分析方法,且操作简单,耗时短,设备简易便携。

关键词:天然胶乳;掺杂胶乳;凝胶;压片机;生胶片;定性分析

中图分类号:TQ331.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2018)11-0001-04

天然橡胶是国家经济发展的战略物资^[1],天然胶乳是我国海南、云南、广东等省和地区的重要农产品之一。收购胶乳的质量直接关系到天然橡胶产品的品质^[2]。目前天然胶乳质量的评价指标仍以胶乳的干胶含量为主,但近些年来受利益驱动,在天然胶乳中掺入淀粉、尿素、石灰粉等物质的现象时有发生。胶乳中的过多非橡胶物质可能改变天然橡胶分子原有的特性,用含有过多非橡胶物质的胶乳加工干胶产品时,将严重影响天然橡胶干胶产品的品质^[3]。因此,掺杂胶乳质量的分析和研究一直是业内关注的热点。目前,掺杂胶乳的质量检测技术和性能研究尚处于摸索阶段,已报道的检测方法有显色法^[4-5]、红外光谱法^[6]、气相色谱法^[7]等。显色法操作繁琐,需要的试剂种类多;红外光谱法和气相色谱法的仪器成本高,不利于携带。如果建立一种可以在现场操作的掺杂胶乳质量快速定性分析方法,橡胶加工厂可以在加工处理胶乳之前对每一批收购胶乳进行必要的物理性能测试,初步确定胶乳的质量等级,按分级、分类进行胶乳的加工处理,及时阻断劣质胶乳混入

优质胶乳中,确保天然橡胶干胶产品的质量。

本工作在已有研究^[8-9]的基础上,采用凝固、压片试验和相关物理性能测试等方法分析天然橡胶原胶乳与掺杂胶乳的物理性能差异,探讨掺杂胶乳质量的快速定性检测方法。

1 实验

1.1 胶乳样品采集和制备

1.1.1 胶乳样品采集

从海南省儋州市乡镇胶乳收购点抽取添加不明保鲜剂的天然胶乳、从橡胶树上割取新鲜原胶乳,分别称取1 000 g胶乳,贴标签,置于冰箱保鲜,备用。

1.1.2 胶乳样品制备

所有胶乳样品均加入体积分数为0.02的氨水进行防凝固处理。用新鲜原胶乳分别配制掺入质量分数为0.05的淀粉、尿素、双灰粉、石灰粉等的掺杂胶乳。

1.2 主要试剂和仪器

1.2.1 试剂

氨水和无水乙酸。

1.2.2 仪器

凝胶样品压片机(专利号CN 202281712U),圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪(专利号CN 202869880U),烘箱,电子分析天平,刻度尺。

基金项目:海南省自然科学基金资助项目(214036);中国热带农业科学院基本科研业务费专项(1630082016003)

作者简介:邓爱妮(1986—),女,中国热带农业科学院分析测试中心助理研究员,硕士,主要从事仪器分析与农产品质量安全研究。

*通信联系人(zmhb313@163.com)

1.3 测试分析

用新鲜原胶乳、收购胶乳和掺杂胶乳分别进行凝固、压片、干燥试验,观察胶乳外观,测试生胶片的物理性能(撕裂点和拉伸长度)。

2 结果与讨论

2.1 胶乳凝固试验

用新鲜原胶乳、添加不明保鲜剂的收购胶乳以及掺杂质量分数为0.05的淀粉、尿素、双灰粉、石灰粉等的掺杂胶乳进行凝固试验。分别称取2.0 g胶乳,置于50 mL小烧杯中,沿着烧杯壁加入0.5 mL体积分数为0.5的乙酸溶液,轻轻摇动,使乙酸溶液与胶乳充分混合,静置片刻,观察烧杯中胶乳的凝固状态。

试验结果表明:新鲜原胶乳的凝固效果良好(见图1);掺杂淀粉、双灰粉和石灰粉等的胶乳凝固状况与新鲜原胶乳相当;掺杂尿素的胶乳凝固状况较差(见图2),凝胶边缘呈散射状,凝胶中分散着较多的橡胶颗粒;添加不明保鲜剂的收购胶乳无法凝固(见图3),样品呈豆腐花状态。

胶乳的凝固状况在一定程度上可反映天然橡胶的性能^[10]。从本研究胶乳凝固试验结果可以看出,掺杂不溶性非橡胶物质如淀粉、双灰粉和石灰



图1 新鲜原胶乳的凝固效果



图2 掺杂尿素胶乳的凝固效果



图3 添加不明保鲜剂的收购胶乳的凝固效果

粉等时胶乳依然能够较好地凝固,但掺入可溶性非橡胶物质如尿素时会大大影响胶乳的凝固(氨水除外)。值得注意的是,长期以来,干胶生产中一直使用氨水作为新鲜胶乳的保鲜剂,胶乳的凝固性能良好,但近年来为了减少成本,出现盲目添加各种不明成分保鲜剂的现象。保鲜剂为化学物质,可能会改变胶乳原有的特性,值得警惕。

2.2 胶乳压片试验

设定凝胶样品压片机的压力和压片厚度等试验参数,凝胶样品放在压片机上进行压片处理。

压片试验结果表明:在相同的压力和压片厚度下,原胶乳凝胶样品压片后呈均匀完整的胶片(见图4);掺入双灰粉或石灰粉的胶乳凝胶样品与掺入淀粉的胶乳凝胶样品一样,压片后胶片呈破裂、多孔的状态(见图5),说明掺入不溶性非橡胶物质时,大量的非橡胶分子或离子分散并镶嵌在生胶片中,改变了生胶片的物理性能,生胶片的抗压和抗撕裂能力较差。

2.3 胶乳干燥试验

用新鲜原胶乳以及掺杂质量分数为0.05的淀粉、尿素、双灰粉、石灰粉等的胶乳做干燥试验。分别称取2.0 g胶乳,置于50 mL小烧杯中,将小烧杯放在烘箱中,烘箱温度设定为70 ℃,干燥处理12



图4 原胶乳凝胶样品的压片效果



图5 掺杂淀粉胶乳凝胶样品的压片效果

h(不凝固压片,直接干燥)^[11]。同时,分别称取与上述相同的胶乳,置于圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪上进行热辐气动干燥处理,干燥完全后取出小烧杯,静置冷却,观察胶乳的状态。

干燥试验结果表明:用烘箱干燥后,原胶乳胶片和掺杂胶乳胶片的颜色和质感没有明显的差异,说明用国家标准方法(烘箱干燥法)测定天然胶乳干胶含量时难以定性胶乳是否掺杂;用辐气测胶仪干燥后,原胶乳胶片和掺杂胶乳胶片的颜色和质感呈现出较大的差别(如表1所示),而且干燥时间较短(90 s)。因此,圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪干燥法可以快速定性分析掺杂胶乳。

表1 圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪干燥胶乳胶片的外观和质感对比

胶 乳	胶片颜色	胶片质感
原胶乳	金黄色	无粘性,弹性良好
掺杂淀粉胶乳	淡黄色,底呈大块白斑	无粘性,弹性较差
掺杂双灰粉胶乳	淡黄色,底呈大块白斑	无粘性,弹性较差
掺杂石灰粉胶乳	淡黄色,底呈大块白斑	无粘性,弹性较差
掺杂尿素胶乳	面呈金黄色,底呈白色	粘性大,无弹性,轻碰即碎

注:干燥时间为90 s。

2.4 生胶片物理性能测试

2.4.1 原胶乳生胶片的物理性能

称取2.0 g新鲜原胶乳,置于小烧杯中,加入0.50 mL体积分数为0.5的乙酸溶液,轻轻摇动,使胶乳充分凝固成凝胶样品。将凝胶样品压片机的厚度设定为0.5 mm,凝胶样品在压片机中进行压片处理,制成生胶片,将生胶片裁剪成4.0 cm×1.5 cm的胶片。将胶片放在标有刻度尺的桌面上,进行人工缓慢左右拉伸(左右夹距为0.5 cm),直至拉伸撕裂为止,记录撕裂点和拉伸长度。重复试验6次,计算平均值和标准偏差(如表2所示)。

表2 原胶乳生胶片的物理性能

序 号	撕裂点/cm	拉伸长度/cm
第1次	7.5	7.0
第2次	7.2	6.7
第3次	7.5	7.0
第4次	7.0	6.5
第5次	7.5	7.0
第6次	7.5	7.0
平均值	7.4	6.9
标准偏差	0.22	0.22

从表2可以看出,原胶乳生胶片的物理性能较稳定,撕裂点和拉伸长度的相对标准偏差分别为3.0%和3.2%,均小于5%。

2.4.2 掺杂胶乳生胶片的物理性能

按2.4.1节中方法将掺入质量分数为0.05的淀粉、尿素、双灰粉和石灰粉的掺杂胶乳制成生胶片,测试生胶片的撕裂点和拉伸长度。掺杂胶乳生胶片的物理性能见表3。

表3 掺杂胶乳生胶片的物理性能

胶 乳	平均撕裂点/cm	平均拉伸长度/cm
掺杂淀粉胶乳	5.8	5.3
掺杂尿素胶乳	5.0	4.5
掺杂双灰粉胶乳	4.5	4.0
掺杂石灰粉胶乳	4.2	3.7

对比表2和3可以看出:在压片机压力、生胶片厚度和生胶片尺寸等完全相同的情况下,掺杂胶乳生胶片和原胶乳生胶片的物理性能有明显的差别,掺杂胶乳生胶片的撕裂点和拉伸长度明显较小,物理性能较差。因此生胶片物理性能测试可作为定性掺杂胶乳的方法之一,同时也可以指导干胶生产。

本工作采用人工拉伸生胶片的方法,测试灵敏度和精密度有限。生胶片样品拉力测试仪已申请了专利,待其投入实际应用后,将大大提高生胶片物理性能测试结果的可靠性。

3 结语

天然胶乳的掺杂造假问题一直是天然橡胶行业关注的重点问题之一。掺杂天然胶乳的定性分析是一项复杂的试验过程,有关此方面的研究甚少。本工作在实验室研究中发现,当胶乳中掺入过多非橡胶物质时,用圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪干燥的掺杂胶乳胶片的颜色和质感

与原胶乳胶片有较大的差别,掺杂胶乳凝胶样品生胶片的物理性能明显降低。因此提出圆盘自动进样热辐箱式胶乳样品干燥仪干燥试验或者生胶片物理性能试验可以用作现场掺杂胶乳质量的快速定性分析方法,且操作简单,耗时短,设备简易便携,希望能为建立成熟、稳定的胶乳质量定性分析方法提供科学依据。

参考文献:

- [1] 金华斌,田维敏,史敏晶.我国天然橡胶产业发展概况及现状分析[J].热带农业科学,2017,37(5):98-104.
- [2] 李宁宁.天然鲜胶乳掺假物的检测及其对橡胶性能的影响研究[D].海口:海南大学,2016.
- [3] 陈媛媛,赵同建,符新.非胶物质对天然橡胶硫化性能的影响[J].弹性体,2010,20(2):36-39.
- [4] 杨映华,刀建华,郑向前,等.天然胶乳中尿素的快速检测方法[J].橡胶工业,2016,63(5):312-315.
- [5] 杨映华,魏用林,刀建华,等.天然胶乳中蔗糖的快速检测方法[J].橡胶工业,2016,63(8):416-501.
- [6] 胡昌飞,庞小惠.红外光谱法鉴别掺假天然胶乳[J].橡胶工业,2016,63(7):437-439.
- [7] 王超,刘晓媛,刘爱芹.热裂解气相色谱法测定天然胶乳中的干胶含量[J].橡胶工业,2016,63(2):115-117.
- [8] 周聪,李建国,罗金辉,等.热辐气动快速测定天然橡胶新鲜胶乳干胶质量的应用[J].热带作物学报,2010,31(7):1172-1176.
- [9] 赵敏,周聪.热辐气动干燥法快速测定牛奶中总固体和水分[J].食品科学,2015,36(2):142-144.
- [10] 曾宗强,黄茂芳,陈美.割胶制度和凝固工艺对天然橡胶性能影响的研究[J].热带农业科技,2010,33(3):6-9.
- [11] GB/T 8299—2001,浓缩天然胶乳干胶含量的测定[S].

收稿日期:2018-06-16

Study on Rapid Qualitative Analysis of Doping Latex

DENG Aini, ZHOU Cong, YE Haihui, GAO Lihua, LAI Hongnan, ZHAO Min

(Analysis and Testing Center, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Hainan Provincial Key Laboratory of Quality and Safety for Tropical Fruits and Vegetables, Haikou 571101, China)

Abstract: The rapid qualitative analysis methods of doping latex were studied. The contrast test of fresh latex and the doped latex of starch, urea, dusts and lime powder with mass fraction of 0.05 were carried out. The results showed that, when the latex without solidification and pressing was directly dried by using the disc automatic sampling hot box type latex sample dryer, the color and texture of the doping latex film were quite different from that of the fresh latex film. The latex were conglomerated under the effect of acetic acid and compressed into sheet rubber with gel sample sheeter. Under the conditions of same amount of acid, sheeter pressure, sheeting thickness and sheet rubber size were consistent, the physical properties such as tear point and tensile length of sheet rubber of doping latex were obviously lower than that of sheet rubber of fresh latex. The drying test by disc automatic sampling hot box type latex sample dryer or the physical property test on sheet rubber of latex could be used as field rapid qualitative analysis methods for the quality of doping latex, and applied in the condition of simple operation, shorter time, and simple and portable equipment.

Key words: natural latex; doping latex; gel; sheeter; sheet rubber; qualitative analysis