

酒糟提取菲汀的工艺条件优化研究

田小海,崔洪艳 (长春医学高等专科学校,吉林长春 130031)

摘要 [目的]优化从酒糟中提取菲汀的最佳工艺条件。[方法]通过正交试验及单因素试验考察酸浓度、酸浸时间、浸提温度、振荡条件、浸提酸种类、中和剂种类对酒糟中菲汀提取效果的影响。[结果]试验得出的最佳工艺条件:采用酸浓度0.8%,酸浸时间6 h,浸提温度60 ℃,盐酸间歇振荡,混合中和剂碱石灰(10%)、NaHCO₃(10%)和 NaOH(1 mol/L)中和,碱沉条件,pH 为6.5。[结论]研究改善了现有的菲汀提取工艺条件,利用废弃的原料来增加燃料乙醇发酵副产物的附加值,使燃料乙醇企业能够良性运转,并可解决国内外对菲汀的需求问题。

关键词 菲汀;酒糟;提取工艺

中图分类号 S509.9 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2015)21-385-03

Study on Optimum Condition of Extracting Phytin from Distiller's Grains
TIAN Xiao-hai, CUI Hong-yan (Changchun Medical College, Changchun, Jilin 130031)
Abstract [Objective] The optimum condition of extracting phytin from distiller's grains were studied. [Method] The effects of acid concentration, acid leaching time, extraction temperature, the oscillation condition, the leaching of acid type, neutralization agent type on extracting phytin from distiller's grains were determined by single factor test and orthogonal test. [Result] The optimum process conditions: using acid concentration 0.8%, acid leaching time 6 h, extraction temperature 60 ℃, hydrochloric acid intermittent oscillation, mixed alkali lime neutralization agent soda lime (10%), NaHCO₃ (10%) and NaOH(1 mol/L), alkali precipitation conditions 6.5 pH. [Conclusion] The study can improve current extraction conditions for phytin. Use the abandon raw materials increase attachment value of the fuel ethyl alcohol fermentation by-product, make sure the fuel ethyl alcohol enterprise can revolute in a benigning type, and resolve the demand of the enterprises all over the world.
Key words Phytin; Distiller's grains; Extraction process

菲汀(phytin),又称植酸钙镁盐,也称植物碱,是难溶于水的复盐,广泛存在于植物的种皮中,如米糠、麦麸和玉米皮肉中,还可以不同的形式存在于种子的不同部位中。菲汀是一种白色无臭粉末,可通过谷物等的副产品经过精细加工提炼而成的天然产物,在食品、医药、化工、冶金、环保、机械等领域有着广泛的用途,还可用于制备应用价值广泛的植酸^[1]。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 原料。供试玉米酒糟来源于吉林省乾安县酒精厂。

1.1.2 主要试剂。盐酸、碱石灰、碳酸氢钠、氢氧化钠、三氯化铁、乙二胺四乙酸、硫氨酸氨、酚酞、醋酸钠和醋酸的缓冲液、硝酸钡、硫酸铁氨、二甲酚橙、氨水、硫酸、硝酸、钼酸铵、磷酸二氢钾、抗坏血酸、硝酸银、氯化铵、硫代硫酸钠、铬黑 T、重铬酸钾指示剂、淀粉指示剂、乙醚,均为分析纯药品。

1.1.3 主要仪器。高速万能粉碎机,北京中兴伟业仪器有限公司;多循环水式真空泵,河南太康教材仪器厂;电热恒温干燥箱,上海跃进医疗器械厂;电子恒温水浴锅,天津市泰斯特仪器有限公司;恒温磁力搅拌器,金坛市富华仪器有限公司;TDL-5 离心机,天津市泰斯特仪器有限公司;PHS-3 型酸度计,河南太康教材仪器厂;酸碱滴定管、移液管、烧杯、三角瓶、玻璃棒、pH 试纸、布氏漏斗、抽滤瓶、100 目筛子。

1.2 菲汀提取原理^[2] $C_6H_8O_{24}P_6Mg_4CaK + 2H^+ \rightarrow C_6H_8O_{24}P_6Mg_4H_2 + 2K^+$, $C_6H_8O_{24}P_6Mg_4H_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow$

$C_6H_8O_{24}P_6Mg_4Ca_2 + 2H_2O$, $C_6H_8O_{24}P_6Mg_4H_2 + NaOH \rightarrow C_6H_8O_{24}P_6Mg_4Na_2 + 2H_2O$ 。

不溶性的菲汀复盐在一定温度的酸性溶液中可以转化为可溶性的菲汀酸式盐。用氢氧化钙、碳酸氢钠和氢氧化钠三步碱沉淀得到湿菲汀后在一定的温度下烘干得到粗品菲汀。粗品菲汀经过2~3次的酸浸碱沉即可得到纯度较高的菲汀成品。

1.3 菲汀提取方法 稀酸萃取加碱中和和沉淀法从酒糟中提取^[3]。

1.4 菲汀提取工艺流程 该试验采用稀酸萃取加碱中和和沉淀法,与其他的方法相比,采用此法的投入少,并且工艺简单,产量高。具体工艺流程如下:燃料乙醇副产物→粉碎

水浸泡
↓
——→酸浸(萃取)→分离→萃取液→中和过滤、酸化→过滤→再中和→过滤→水洗→过滤→干燥→菲汀。

2 结果与分析

2.1 菲汀提取正交试验

2.1.1 菲汀提取正交试验设计。根据预试验中影响菲汀提取量的4个因素设计正交试验。L₉(3⁴)正交表见表1。

表1 菲汀提取正交试验方案设计

水平	因素			
	酸浓度 (A)//%	酸浸时间 (B)//h	浸提温度 (C)//℃	碱沉 pH (D)
1	0.6	4	40	6.5
2	0.8	5	50	7.0
3	1.0	6	60	7.5

2.1.2 菲汀提取正交试验结果。从表2可知,对菲汀提取量影响最大的是酸浓度,其次是碱沉 pH,影响最小的是浸提

作者简介 田小海(1980-),男,吉林松原人,讲师,硕士,从事微生物、免疫及食品检验的教学与研究。

收稿日期 2015-05-06

温度。通过正交试验确定了菲汀提取量最大时的条件:酸浓度 0.8%,酸浸时间 6 h,浸提温度 60 ℃,采用碱石灰(10%)、NaHCO₃(10%)和 NaOH(1 mol/L)作为碱沉条件,pH 为 6.5。

表 2 菲汀提取正交试验结果

试验号	因素				菲汀 提取量//g
	酸浓度 (A)	酸浸时间 (B)	浸提温度 (C)	碱沉 pH (D)	
1	1	1	1	1	0.254 1
2	1	2	2	2	0.265 9
3	1	3	3	3	0.269 7
4	2	1	2	3	0.259 6
5	2	2	3	1	0.325 9
6	2	3	1	2	0.297 4
7	3	1	1	2	0.289 8
8	3	2	3	3	0.268 9
9	3	3	2	1	0.296 4
k ₁	0.789 7	0.803 5	0.841 3	0.876 4	
k ₂	0.882 9	0.860 7	0.821 9	0.853 1	
k ₃	0.855 1	0.863 5	0.864 5	0.798 2	
R	0.031 1	0.020 0	0.014 2	0.026 0	
最优条件	A ₂	B ₃	C ₃	D ₁	

2.2 影响菲汀提取的其他单因素试验 一些研究表明,当温度高于 60 ℃时会破坏菲汀的主体结构,因此 60 ℃是菲汀提取温度的最佳选择。正交试验结果分析表明,随着提取时间的增加可以提高菲汀的提取量。在试验的过程中发现,间歇式搅拌会提高菲汀的提取量。

2.2.1 提取时间对菲汀提取量的影响。在最佳提取条件下,即酸浓度在 0.8%,浸提温度为 60 ℃,采用碱石灰(10%)、NaHCO₃(10%)和 NaOH(1 mol/L)时确定最佳提取时间。由表 3 可见,随着浸提时间的延长,菲汀提取量增加,当提取时间达到 6 h 后,菲汀的提取量增加量很小。提取 6 h 比提取 4 h 菲汀的提取量增加了 14.79%,而提取 8 h 比提取 6 h 菲汀的提取量又减少了 0.30%,提取 10 h 比提取 6 h 菲汀提取量增加了 0.20%,可知在提取时间达到 6 h 以后,菲汀的提取量并没有明显的变化。

表 3 提取时间对菲汀提取量的影响

提取时间//h	菲汀提取量//g	5% 显著水平	1% 极显著水平
4	0.279 9	b	B
6	0.328 5	a	A
8	0.327 4	a	A
10	0.329 2	a	A

方差分析结果显示,随着时间延长菲汀的提取量增加,当菲汀的提取时间超过 6 h,菲汀的提取量随着时间的延长并没有显著的增加。无论是从 5%的显著水平还是 1%极显著水平来看,菲汀的提取量在达到 6 h 之后都没有明显的增加。增加菲汀提取的时间,即增加生产过程中的动力消耗,同时使单位时间内生产菲汀的量降低,因此采用酸浸提 6 h 作为菲汀提取的时间。

2.2.2 搅拌条件对菲汀提取量的影响。在最佳提取条件

下,即酸浓度在 0.8%,浸提温度为 60 ℃,采用碱石灰(10%)、NaHCO₃(10%)和 NaOH(1 mol/L),浸提时间为 6 h,确定搅拌条件对菲汀提取量的影响。

搅拌会使菲汀的提取量增加,但间歇搅拌和完全搅拌对菲汀的提取量并没有明显的变化。由表 4 可见,间歇搅拌的条件下比无搅拌的条件下菲汀的提取量增加了 10.37%,完全搅拌条件下比间歇搅拌条件下菲汀的提取量只增加了 0.60%,即间歇搅拌和完全搅拌时菲汀的提取量十分接近。

表 4 搅拌条件对菲汀提取量的影响

搅拌条件//110 r/min	菲汀提取量//g	5% 显著水平	1% 极显著水平
无搅拌	0.307 5	a	A
间歇搅拌	0.339 4	a	A
完全搅拌	0.341 5	b	B

方差分析结果显示,搅拌条件可以增加菲汀的提取量,无论是间歇搅拌还是完全搅拌都可以增加菲汀的提取量。从 5%的显著水平和 1%的显著水平来看,菲汀的提取量都要比无搅拌条件下菲汀的提取量有较为明显的增加量,但在间歇搅拌和完全搅拌之间并没有很明显的差异。搅拌可以增加酸与酒糟之间的接触,更易使酒糟中的菲汀溶解在酸中。但是,间歇搅拌要比连续搅拌的动力能源消耗少,所以间歇搅拌是菲汀提取的最佳选择。

2.2.3 酸种类对菲汀提取量的影响。酸种类不同对菲汀的提取量有很大的影响,用硫酸浸提时菲汀提取量最小,硝酸比硫酸的浸提效果好但远不如盐酸。由表 5 可见,采用硝酸作为提取溶剂比用硫酸时菲汀的提取量增加了 2.49%,而采用盐酸作为提取溶剂比用硫酸时菲汀的提取量增加了 9.21%,可知采用盐酸作为提取溶剂时菲汀的提取量最大。

表 5 酸种类对菲汀提取量的影响

酸种类//浓度%	菲汀提取量//g	5% 显著水平	1% 极显著水平
盐酸(0.8%)	0.346 8	a	A
硫酸(0.8%)	0.316 9	b	B
硝酸(0.8%)	0.324 8	c	C

方差分析结果显示,采用不同的酸提取菲汀的量不同。用盐酸作为提取溶剂时菲汀的提取量最大,而用硫酸作为提取溶剂时菲汀的提取量最小。由于硫酸在提取菲汀的过程中可以与菲汀中的 Ca²⁺ 等形成沉淀而不存在于浸提液中,而硝酸会将菲汀部分氧化而使菲汀的量减少,因此盐酸是菲汀提取的最佳溶剂。

2.2.4 中和剂种类对菲汀提取量的影响。由表 6 可见,不同的中和剂对菲汀的提取量有很大的影响,用 NaOH(1 mol/L)的提取效果最差,而采用氨水(10%)虽然使菲汀的提取量有所提高,但远不如使用碱石灰(10%)、NaHCO₃(10%)和 NaOH(1 mol/L)作为中和剂时菲汀的提取效果好。用氨水作为中和剂时比用 NaOH 作为中和剂时菲汀的提取量增加了 5.05%,而采用混合中和剂时比用 NaOH 作为中和剂时菲汀的提取量增加了 11.39%。可见,选择混合中和剂时菲

汀的提取量最多。

表 6 中和剂的种类对菲汀提取量的影响

中和剂的种类	菲汀	5% 显著	1% 极显
	提取量//g	水平	著水平
碱石灰(10%)、NaHCO ₃ (10%)和 NaOH(1 mol/L)	0.346 5	a	A
NaOH(1 mol/L)	0.310 7	b	B
氨水(10%)	0.326 4	c	C

方差分析结果显示,采用不同的中和剂提取菲汀的量不同。用混合中和剂时菲汀的提取量最大,而用 NaOH(1 mol/L)作为中和剂时菲汀的提取量最小。由于单纯的 NaOH 作为中和剂会使菲汀中有效金属离子的含量减少,并且降低菲汀的沉淀率,而氨水会在菲汀中引入氮,这对于制备植酸及进行植酸检测(蛋白质的检测)会产生不利影响,因此混合中和剂沉淀是最佳的选择。

2.3 菲汀含量测定结果 按照菲汀含量测定的原理进行测定 20 g 酒糟在以上获得的最佳提取条件时提取菲汀 0.366 1 g,使菲汀的提取率达到 18.04%,远高于常规提取不足 10% 的提取率。

菲汀含量的测定采用铁盐法,铁盐法是基于菲汀在酸性介质中生成的植酸能与 Fe³⁺ 定量的生成植酸铁沉淀,过量的 Fe³⁺ 用 EDTA 标准溶液反滴定。C₆H₈O₂₄P₆Mg₄CaK + 2H⁺ + Fe³⁺ → C₆H₈O₂₄P₆Fe₄↓ + 2K⁺ + 4Mg²⁺ + Ca²⁺。EDTA 与 Fe³⁺ 之间以 3:1 的比例发生反应,由此可以确定菲汀的含量。

$$X\% = (V_{\text{空白}} - V) \cdot c \times 380.12 \times 100 \times 1.37 / m$$

式中,X 为纯度(%),V_{空白} 为空白试验 EDTA 的用量,V 为实际消耗 EDTA 的用量,c 为 EDTA 的浓度,m 为菲汀质量。取 2 g 菲汀用上述原理进行含量测定其纯度为 0.936 9 g,获得纯菲汀 1.873 8 g。

3 结论

经过多次正交试验及单因素试验确定了玉米酒糟中提取菲汀的最佳工艺条件。近几年来,随着国家经济的高度发展我国的酒精产量增长很快,年产已近千万吨,相应产生了大约 1 500 万 t 酒糟废液。国家批准建设了吉林燃料乙醇(60 万 t)、黑龙江华润酒精(25 万 t)、河南天冠燃料乙醇(20 万 t)和安徽丰原燃料酒精(12 万 t) 4 家定点生产厂。随着燃料乙醇行业的开展,将会产生越来越多的酒糟。

通过该试验的研究改善了现有的菲汀提取工艺条件,利用废弃的原料来增加燃料乙醇发酵副产物的附加值,使燃料乙醇企业能够良性的运转下去,并且可以解决国内外对菲汀的需求问题。

参考文献

[1] 陈永. 麸皮生产菲汀新工艺研究[J]. 化学工程师,2004,100(1):61-62.
[2] 李亚文. 提高肌醇收率的研究[J]. 精细化工,1993,10(1):8-11.
[3] MATHEWS C F,CRASER R T,BAGLAY R J,et al. Genetic analysis of resistance to Type-1 Diabetes in AL R/Lt mice,a NOD-related strain with defenses against autoimmune-mediated diabetogenic stress[J]. Immunogenetics,2003,55(7):491.

(上接第 367 页)

[8] MCGILLEM C D,RAPPAPORT T S. Infra-red location system for navigation of autonomous vehicles[C]//Proc IEEE Int. Conf. Robotics and Automation,1988:1236-1238.
[9] BORTHWICK S,STEVENS M,DURRANT-WHYTE H F. Position estimation and tracking using optical range data[C]//Proc. 1993 IEEE/RSJ Int. Conf. on Intelligent Robots and Systems,1993:2172-2177.
[10] CROWLEY J L. World modeling and position estimation for a mobile robot using ultrasonic ranging[C]//Proc. of IEEE Int. Conf. on Robotics and Automation,1989:674-680.
[11] MISSIAEN L. Navigation algorithm for a mobile robot using ultrasonic Sensors[C]//Proc. of the 4th Int. Conf. on Artificial iIntelligence and Information-Control Systems of Robots,1987:63-75.
[12] PIASECKI M. Mobile robot localization by fuzzy logic fusion of multisensor data[J]. Robotics and Autonomous Systems,1994,12:155-162.
[13] TRIGGS B. Model-based sonar localization for mobile robots[J]. Robotics and Autonomous Systems,1994,12:173-186.
[14] 杨子俊,廖凤英,韦庆. GPS 在移动机器人导航定位系统中的应用

[J]. 舰船电子工程,2005(6):5-7.
[15] 厉茂海,洪炳镕. 移动机器人的概率定位方法研究进展[J]. 机器人,2005,7(4):380-384.
[16] BARSHAN B,DURRANT-WHYTE H. An iertial navigation system for a mobile robot[J]. IEEE Transaction on Robotics and Automation,1995,11(3):328-342.
[17] 刘玉鹏,海丹,郑志强. 基于测程法的四轮全向移动机器人自定位方法研究[J]. 竞赛机器人共性技术,2005(7):17-23.
[18] 王卫华. 移动机器人定位技术研究[D]. 武汉:华中科技大学,2005.
[19] CHONG K,KLEEMAN L. Accurate odometry and error modelling for a mobile robot[C]//Proceeding of the IEEE International Conference on Robotics and Automation. Albuquerque, USA,1997:2783-2788.
[20] 黄欣荣. 大数据技术对科学方法论的革命[J]. 江南大学学报:人文社会科学版,2014,3(2):28-33.
[21] 李培华,林友德. 光电编码器误差测量[J]. 光学仪器,1996(3):1-7.
[22] 徐金明. MATLAB 实用教程[M]. 北京:清华大学出版社,北京交通大学出版社,2005.