

天然食品添加剂—植酸的研制

葛文光 陈雪芬

(食工系)

摘 要

本文介绍一种用硫酸水溶液自食品工业废弃物中提取植酸的工艺。由于本工艺省掉了阴离子交换工序,使生产投资有所下降。按此工艺可制得纯度高达87.7%,提取率为93.8%的植酸

主题词: 植酸; 菲汀; 食品添加剂; 制备

前 言

植酸(Phytic Acid)又名六磷酸肌醇酯(Inositol Hexaphosphate),它于1872年由Pfeffer首先发现。广泛存在于谷物中,通常以钙、镁、钾盐形式存在,其中尤以种子的胚芽及种皮含量较高,含量较高的谷物及种子见表1所示^[1,2,3,4]

表1 谷物或种子中植酸含量

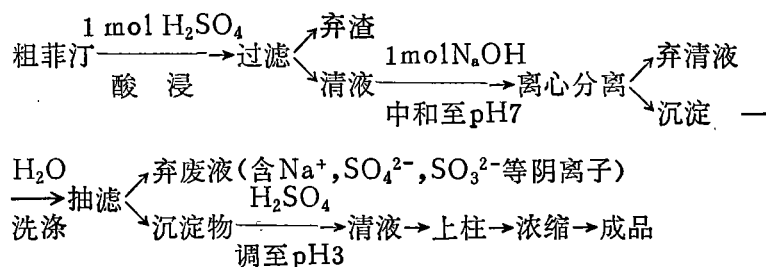
种类名称	植酸含量% (w/w)	种类名称	植酸含量 % (w/w)
麦 麸	4.8	亚麻种子	5.9~6.4
麦 胚 芽	3.9	蓖麻种子	5.9
玉米胚芽	6.4	大 豆	3.6
米 糠	9.5~14.5	花 生	3.2

植酸非常显著的特征是具有极强的络合能力,能与二价和三价金属离子络合成不溶性的络合物。利用该性质可作为食品的抗氧化剂,使许多可促进氧化作用的金属离子被络合后不活化而抑制氧化,其它诸如护色,防止维生素C的破坏等都是建立在此基础上的^[5]。在国外,植酸已被广泛应用于食品,医药,冶金,涂料,电镀,日化工业等许多领域,尤以食品工业天然无毒添加剂而著称^[1]。

我国的稻米及杂粮的产量居世界首位,植酸资源极为丰富。最具现实意义的是,大量的植酸可以直接在食品或制粉工业的废弃物中提取而得^[1],这不仅减少了对环境的污染,而且变废为宝,使得食品资源得以更充分的利用。因此植酸的开发是非常有前途的。

1 研制方法、仪器与材料

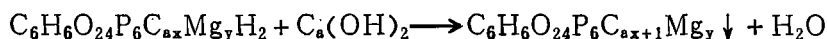
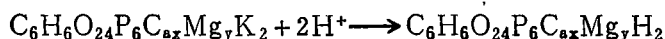
1.1 研制工艺流程



1.2 原料

本试验采用无锡市山北淀粉厂生产玉米淀粉时的下脚料，经厂粗加工制得粗菲汀（植酸钙镁钠复盐）为原料，其处理方法如下：

玉米在室温下以亚硫酸浸泡4~6小时，然后在56℃左右温度下浸三天，浸泡液以石灰乳中和至pH7，形成湿菲汀，再经烘干即成粗菲汀。其反应如下：



这种方法得率较低，得率为2~10%，纯度为64~85%，改进的方法可分二步法中和，先加氢氧化钙至pH达3~5，再用氢氧化钠或氨水中和至pH6~7，这时菲汀的得率可达98%^[5]以上。

1.3 仪器

抽滤装置；

离心分离机；

离子交换柱；

旋转式玻璃薄膜蒸发器；

721型分光光度计。

1.4 植酸的提纯

1.4.1 酸浸 根据上述生产粗菲汀的工艺条件，制品中肯定会含有较多的杂质氢氧化钙，为了提纯，必须尽可能除去残余的 Ca^{2+} 离子，为此采用硫酸酸溶为好，理由如下：

能很好溶解菲汀；

可与中和时残留的氢氧化钙作用生成硫酸钙沉淀而除去；菲汀酸溶时释放出的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子可与其生成沉淀而除去。

酸选定后，如何选用适当的浓度对植酸的提纯至关重要。对于直接从植物种子提取时，因其植酸盐含量相对较少，浓度不宜过高，浸出液pH应控制在2以下，目的使植物组织柔软，菲汀与蛋白的结合变松弛，利于提取。酸度过高，会使蛋白质溶解浸出，增加提取液杂质的含量，所以酸的浓度以0.1~10%为宜，浸出温度100%以下，最好5~60℃。为防止蛋白质的溶解浸出，可加入0.5~5%尿素，硫酸铵，食盐等中性盐，这样菲汀的浸出率可达95%^[5]。

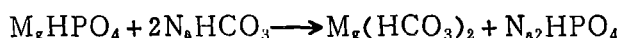
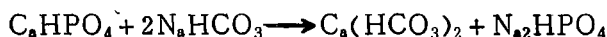
但本试验以粗菲汀作原料,而粗菲汀生产过程中加亚硫酸可阻止原料中的蛋白质浸出,故粗菲汀中蛋白质含量极低,(经测定为2.8%)。因此酸浸时可提高酸的浓度,如浓度太高,用酸量必然减少,这样不利于将粗菲汀充分浸没,而且使酸的耗量增加。经实践总结,以1摩尔的硫酸为宜,酸浸条件为300克磨细的粗菲汀加900毫升的1摩尔硫酸至pH 1~2,在25℃左右的温度下浸渍。

研制第二批制品时,可使用洗涤阳离子交换柱的酸液(pH3~5)先将磨细粗菲汀浸泡,使部分粗菲汀溶解,然后再用1摩尔的硫酸浸泡,这样硫酸的耗量可以减少。而且可以减少 SO_4^{2-} 的带入。

1.4.2 抽滤 将上述酸浸处理液静置后,倾出清液备用,再用少量蒸馏水洗涤沉淀三次,倾出清液合并,经布氏漏斗抽滤,即可获得清彻透明的淡黄色酸式植酸盐溶液。

1.4.3 中和 可用碱土金属氧化物或氢氧化物,氢氧化钠,氨水等缓缓加入滤液中加以中和即能重新获得植酸钙镁、植酸钙镁钠、植酸钙镁铵复盐。

较好的沉淀剂为碳酸氢钠,这样中和时可除去部分可溶性的无机磷:反应如下:



但由于酸浸液的酸度较大,用弱碱性的碳酸氢钠溶液中和,则耗量极大,同时导入了大量的 CO_3^{2-} 及 HCO_3^- 等阴离子,影响植酸的纯度。

实践证明,采用氢氧化钠中和效果较好,浓度以1摩尔为佳,并不断搅拌,这样能获得较均匀的沉淀。如果用较浓的氢氧化钠,得到的沉淀颗粒大,沉淀不均匀,吸附杂质的可能性增加。1摩尔氢氧化钠的用量约为300毫升,中和至pH7左右(不断搅拌),即可获得均匀细腻的沉淀。鉴别沉淀是否完全可以将上清液加氢氧化钠观察是否还有沉淀产生,没有混浊则说明已沉淀完全。

1.4 分离 通常沉淀可采用板框压滤机使液体与沉淀分离,但实验室少量试制以采用离心分离法较好,理由如下:

沉淀速度快;

沉淀便于充分洗涤,这样可使沉淀中的水溶性离子 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} ,草酸盐,核酸及蛋白质等除去,经二次洗涤后,分离的液体中已不存在 SO_4^{2-} ,可以添加氯化钡溶液观察有无沉淀鉴定。

经上述处理后,菲汀获得了提纯,若纯度不够高,可以重复酸溶,中和沉淀几次,就能得到高纯度的菲汀。

1.4.5 游离植酸的制备 溶解:将上述较纯的菲汀,酸溶后经阳离子交换柱以 H^+ 取代植酸盐中的金属离子,就能得到较纯的植酸。

欲获得纯植酸,要求提取物中的杂质愈少愈好,因此酸溶开始时不用无机酸(因会导入阴离子),而用强酸性的阳离子树脂使菲汀溶解,方法将菲汀加少量蒸馏水调成均匀的浆液,再加等量树脂混合,充分搅拌,直至全溶,经这样处理后的清液pH为3.0,菲汀中的阳离子已部分被 H^+ 所取代,减轻离子交换时树脂的荷负,上柱 将上述处理的清液(pH 2.5~3.0),移入已处理好的732型阳离子树脂交换柱,保持一定的流速(每分钟80滴)进行离子交换,这时植酸复盐中的 NH_4^+ 或 Na^+ 首先与 H^+ 交换,接着 Mg^{2+} , Ca^{2+} 分别与 H^+

交换,这时流出液不再含有金属离子($\text{pH} < 1.5$)。

水洗阳离子交换柱,将吸附于树脂层的植酸取代出,直至流出液上升至 $\text{pH}3$ 为止,大于 $\text{pH}3$ 的流出液可作酸浸菲汀用;真空浓缩经离子交换后的流出液植酸的浓度较低,故必须进行浓缩。植酸水溶液的热稳定性见表2所示^[2]。

表2 植酸水溶液的热稳定性(水解%)

温度(°C)	100~110				120				140			
时间(h)	1	2	4	10	1	2	4	10	1	2	4	10
浓度(%)	1	2	4	10	1	2	4	10	1	2	4	10
0.1	2.8	6.5	13.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	1.6	6.8	14.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	3.0	5.5	11.2	20.0	20.9	23.7	52.3	81.1	67.6	90.3	98.7	100
22	2.1	4.7	8.5	20.5	19.6	29.1	47.7	80.9	63.3	81.8	94.6	99.6
44	2.2	5.0	11.0	25.2	17.9	26.8	44.7	77.4	57.9	74.9	92.3	97.8

从上表可以看出,温度愈低,热处理时间愈短、植酸的热稳定性愈佳。反之,就会引起植酸的大量水解造成损失。为此为防止植酸稀溶液在浓缩过程中受热分解,宜采用真空浓缩为好。

本试验采用工艺条件为真空度 $9 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4 \text{ Pa}$ (沸点为 $45 \sim 15^\circ\text{C}$),加热温度采用 80°C 浓缩至溶液呈淡黄色的粘稠状液体为止,其 $\text{pH} < 0.5$,即为成品植酸。

2 结论与讨论

按上述工艺条件研制的植酸成品,经定量分析,结果见表3所示。

表3 成品中植酸的质量标准

项 目	测定方法	成品 I	成品 II	备 注
有机磷含量(%)	钼蓝法	21.95	23.36	
植酸含量 (%)	—	77.88	82.88	1克磷 $\approx$ 3.548克植酸
水分含量 (%)	重量法	5.21	5.49	
成品纯度 (%)	—	82.2	87.7	干基

植酸成品中残留金属离子含量,经原子吸收分光光度计测定,其结果见表4所示。

表4 成品中金属元素的含量

金属元素	Na	K	Ca	Mg	Fe	Pb
含量(ppm)	8.7	10.7	1.7	6.3	3.0	0.02
成品中含量(%)	0.089	0.011	0.017	0.065	0.031	0.0002
成品中各种元素总含量(%)	0.23					

上表表明成品中的阳离子的残留量极其微小。

原料中植酸的含量测定 以钼蓝法测得粗菲汀中含总磷量为 10.1%，因为玉米中菲汀磷占总磷的80%^[5]。

∴ 原料中植酸含量 = $10.1\% \times 80\% \times 3.548 = 28.7\%$

植酸提取率与成品得率见表 5 所示。

表 5 植酸的提取率及得率

项 目	成 品 I	成 品 II
粗 菲 汀 (g)	300	300
成 品 (g)	91.4	97.2
得 率 (%)	30.5	32.4
成品植酸含量(%)	77.9	82.9
原料植酸含量(%)	28.7	28.7
提 取 率 (%)	82.7	93.8

根据上述测定结果可以看出，因采用了上述合理的植酸提取方法，能获得纯度高达87.7%的植酸，比国外报道的50~70%纯度有了很大的提高，若浓缩前先通过弱碱性阴离子树脂除去杂质阴离子，则可制得纯度更高的植酸。

结 束 语

植酸是一种多功能的天然食品添加剂，因此非常安全，用植酸溶液进行毒性试验表明，植酸基本无毒；植酸的半致死剂量为 L_{D50} 4.2克/公斤，与食盐的 4.0 克/公斤比较还高于食盐^[5]。此外植酸的代谢产物对生物也起着重要作用。鉴于植酸的上述多功能性以及目前市售的许多合成食品添加剂所存在的安全性问题(一般都具有一定的毒性)，需急待开发一种具有广泛用途的天然食品添加剂，因此，植酸的研制成功为食品工业开发出了一种新型食品添加剂。

参 考 文 献

- [1] Graf E. *J Am Oil Chemist's Soc*, 1983; **60** (11): 1861
- [2] *New Food Industry*, (日)1973; **115**(4): 33~36
- [3] Bollyet D S, et al. *J Am oil Chemist's Soc*, **29**: 470
- [4] 科技情报, 1973; **9**: 38~44
- [5] 褚兴棣. 米糠中的植酸及其应用. 上海粮油科技, 1982; **4**: 17~24
- [6] *Jpn Patent* 8229265, 1982; CA**96**: 198185n
- [7] *Jpn Patent* 77125668, 1978; CA**88**: 49267y
- [8] 褚兴棣. 植酸在食品工业中的应用. 食品科学, 1982; **12**: 47

Preparation of Natural Food Additives Phytic Acid

Ge Wenguang Chen Xuefen

Abstract

This paper presents an optimized technology of phytic acid prepared by aqueous H_2SO_4 extracts from wastes of the food industry, which saves investment of production owing to avoiding anion-exchange. The purity of products is high to 87.7% and the yeild is 93.8%. Both are much higher than the reports of the literatures.

Subjectwords: Phytic acid, Phitin, Food additives, Preparation