

离子交换法吸附分离黄水中的有机酸

胡靖^{1,2} 邱树毅² 吴海³ 胥思霞³ 王晓丹²

(1.贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2.贵州省发酵工程与生物制药重点实验室,
贵州 贵阳 550025; 3.贵州青酒集团有限责任公司, 贵州 镇远 557702)

摘要: 利用离子交换树脂吸附黄水中的有机酸,从5种树脂中筛选出了对黄水中的己酸、乙酸、乳酸有较好吸附能力的树脂A。结果表明,树脂A对黄水的静态吸附能力最强,达到178.71 mg/g。动态吸附过程中,树脂A对黄水中的色素有一定的吸附,但并不影响其对黄水中有机酸的吸附。对洗脱液的气相色谱检测表明,洗脱液中己酸、乙酸、乳酸的含量均衡,洗脱率高。

关键词: 离子交换树脂; 黄水; 有机酸; 吸附; 洗脱

中图分类号:TS262.3;TS261.4;O652.6;O647.3 文献标识码:A 文章编号:1001-9286(2012)05-0024-03

Separation and Absorption of Organic Acids from Yellow Water by Ion Exchange Resins

HU Jing^{1,2}, QIU Shuyi², WU Hai³, XU Sixia³ and WANG Xiaodan²

(1. Life Sciences College of Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025; 2. Guizhou Provincial Key Lab of Fermentation Engineering and Biological Pharmacy, Guiyang, Guizhou 550025; 3. Guizhou Qingjiu Group Co.Ltd., Zhenyuan, Guizhou 557702, China)

Abstract: Ion exchange resins were used to absorb organic acids from yellow water. In this study, five kinds of ion exchange resins were used and resin A had better performance in the absorption of acetic acid, caproic acid and lactic acid. The absorption capacity of resin A was highest up to 178.71 mg·g⁻¹ under static state. Under dynamic state, resin A would absorb certain yellow water pigment, which would not influence its absorption of organic acids. GC analysis of eluent indicated that the content of caproic acid, acetic acid, and lactic acid in the eluent kept equilibrium and their elution rate was high.

Key words: ion exchange resin; yellow water; organic acid; absorption; elution

黄水又名黄浆水,是浓香型白酒发酵过程中的副产物,为棕黄色的粘稠液体。其含有醇类、醛类、酸类、酯类等呈香呈味物质,亦含有经过长期驯化的有益微生物、糖类物质、含氮化合物与少量的单宁及色素等^[1]。黄水中的醛、醇、酸、酯类物质十分丰富,是构成浓香型白酒风味的重要呈香呈味物质,具有重要的开发价值。

有机酸,如己酸、乙酸、乳酸等,作为浓香型白酒中重要的酸类呈香物质和酯类呈香前体物质,与浓香型白酒优质酒率有着密切联系。而在实际生产中,很多企业常反映酒醅产酸少的问题,影响了白酒优质品率。

从黄水中提取有机酸的方法很多,如溶剂萃取法^[2]、超滤膜法^[3]、蒸馏法^[4]等。利用溶液萃取法时,所用的溶剂毒性大;膜技术提取有机酸的过程容易受到膜阻塞和膜

污染的影响;蒸馏法往往效果不佳。而离子交换树脂选择吸附克服了其他分离方法的缺陷,与其他几种分离方法相比生产成本更低,而且可以重复利用,分离过程操作简单,劳动程度相对更小。鉴于此,本实验利用离子交换树脂吸附黄水中的有机酸,通过对己酸、乙酸、乳酸等有机酸具有选择性吸附能力的碱性阴离子交换树脂进行筛选,初步探索了从黄水中提取有机酸的离子交换工艺。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 树脂

强碱性阴离子交换树脂:D296;弱碱性阴离子交换树脂:树脂A、树脂B、D301G、D301R,所有型号树脂均

基金项目《贵州白酒(非酱香型)关键共性技术研究集成与应用》黔科合重大专项[2010]6004号《典型工业园区清洁生产与循环经济关键技术及示范》(2010BAE00713)。

收稿日期:2012-03-29

作者简介:胡靖(1987-),贵州都匀人,理学硕士,从事应用微生物学研究。

通讯作者:邱树毅,教授,博士,syqiu@gzu.edu.cn。

优先数字出版时间:2012-04-16;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120416.1053.001.html>。

为市售。

1.1.2 黄水

黄水样品取自贵州青酒集团有限责任公司酿酒车间。

1.1.3 主要仪器

高速离心机,上海安亭科学仪器厂;安捷伦 6890N 气相色谱仪,安捷伦科技有限公司;水浴恒温振荡器,上海博迅医疗设备厂;BT101S 蠕动泵,保定雷弗流体科技有限公司;UV-2550 紫外分光光度计,日本岛津公司。

1.1.4 试剂

盐酸、NaOH、甲酸、乙酸、乳酸、己酸、正丁醇、乙醇、乙酸乙酯、无水葡萄糖,均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 树脂的预处理

阴离子交换树脂首先用去离子水浸泡 24 h,然后用去离子水洗至水相无色;接着先用 1 mol/L 氢氧化钠浸泡树脂 4 h,再用去离子水洗至中性,后用 1 mol/L 盐酸浸泡 4 h,去离子水洗至中性;最后用 1 mol/L 氢氧化钠浸泡 8 h,去离子水洗至中性,备用^[5]。

1.2.2 黄水的预处理

黄水样品以 4000 r/min 离心 10 min,取上清液进行树脂吸附实验。

1.2.3 树脂静态吸附有机酸能力检测

称取预处理好的树脂 1.0 g,用滤纸吸干表面水分,置于 150 mL 三角瓶中,添加 30 mL 浓度为 10 g/L 的有机酸,摇床转速 100 r/min,30 °C 振荡吸附 5 h,使之达到吸附平衡^[6],静置 0.5 h 后,用滴定法测量上清液中有机酸浓度 C_e (g/L),按下式计算平衡吸附量:

$$Q_e = (C_0 - C_e)V/W$$

式中: Q_e ——平衡吸附量,mg/g;

C_0 ——吸附体系中所添加的有机酸溶液的初始质量浓度, g/L;

C_e ——吸附体系中吸附平衡后上清液中有机酸的质量浓度, g/L;

V ——吸附体系中所添加的有机酸溶液的体积, mL;

W ——吸附体系中所添加吸附剂的质量, g。

1.2.4 树脂静态吸附黄水实验

称取预处理树脂 1.0 g,用滤纸吸干表面水分再置于 150 mL 三角瓶中,添加 30 mL 浓度为 29.78 g/L 的黄水(以乙酸计),摇床转速 100 r/min,30 °C 振荡吸附 5 h,使之达到吸附平衡。静置 0.5 h 后,用滴定法确定树脂所吸附的总有机酸含量,再用气相色谱法测定黄水平衡溶液中各种有机酸的含量^[7]。

1.2.5 树脂动态吸附黄水实验

将 30 g 经过预处理的树脂装入 $\phi 2.0$ cm $\times$ 20 cm 的

离子交换柱,将所测浓度为 29.26 g/L(以乙酸计)的黄水利用蠕动泵以 3 mL/min 的流速通入离子交换柱,定时取样并测定流出液中黄水的浓度,当流出液浓度等于黄水进样浓度时,停止进样。

1.2.6 树脂洗脱实验

解吸前先用 400 mL 去离子水冲洗掉离子交换树脂上的残余黄水,再用 0.5 mol/L 的 NaOH 作为洗脱剂。以 3 mL/min 的流速对吸附后的树脂进行洗脱^[8],定时取样并测定流出液中有机酸的浓度,当流出液 pH 值大于 7 时,停止洗脱。

1.2.7 树脂再生实验

将使用过 3 次和 5 次的树脂进行树脂的再生^[9]性能实验,并与使用一次的树脂进行对比。

1.2.8 树脂洗脱液中有机酸含量的测定

将 10 g 吸附黄水后的树脂装入 $\phi 2.0$ cm $\times$ 10 cm 洗脱柱中,浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 作洗脱剂,蠕动泵以 3 mL/min 的流速对树脂进行洗脱。当流出液的 pH 值大于 7 时,停止洗脱,用气相色谱法对洗脱液中的有机酸及其含量进行测定。

2 结果与分析

2.1 吸附黄水树脂的筛选

5 种不同型号的树脂分别对 10 g/L 的己酸、乙酸、乳酸纯品的分离效果见表 1。从表 1 可以看出,树脂 A 和树脂 B 对己酸、乙酸、乳酸等 3 种有机酸纯品的吸附量最高,于是选取树脂 A 和树脂 B 进行下一步实验。

表 1 树脂的性能指标和静态吸附效果 (mg/g)

项 目	树脂型号		
	Q_1	Q_2	Q_3
树脂 A	72.50	182.79	134.30
树脂 B	154.29	198.07	144.50
D301R	65.07	139.80	122.74
D296	71.25	61.80	49.46
D301G	68.35	177.31	128.70

注: Q_1 为每 1 g 树脂吸附己酸溶液中己酸的质量; Q_2 为每 1 g 树脂吸附乳酸溶液中乳酸的质量; Q_3 为每 1 g 树脂吸附乙酸溶液中乙酸的质量。

2.2 树脂静态吸附黄水能力检测

由滴定法得知,树脂 A 对黄水中的有机酸的吸附能力为 178.71 mg/g(以乙酸计);而树脂 B 对黄水中有机酸的吸附能力为 161.33 mg/g(以乙酸计)。利用气相色谱法^[7]检测黄水中己酸、乙酸、乳酸的含量,再分别检测经树脂 A 和树脂 B 吸附后黄水中 3 种酸的含量,结果见表 2。

从结果分析得知,经树脂 A 吸附后,黄水中的己酸被吸收了 31%,乙酸被吸收了 12%,乳酸被吸收 42%;

表2 树脂A和树脂B对黄水中3种酸的吸附能力比较

样品	(mg/mL)		
	己酸	乙酸	乳酸
黄水	0.870	1.609	44.282
树脂A吸附后黄水	0.608	1.427	25.992
树脂B吸附后黄水	0.735	1.541	30.965

而经树脂B吸附的黄水,己酸、乙酸、乳酸分别被吸收了16%、5%和31%。结果表明,树脂A对黄水的静态吸附能力要优于树脂B。

2.3 树脂的动态吸附曲线

将静态吸附能力较强的2种树脂(树脂A与树脂B)分别装柱,将所测浓度为29.26 g/L的黄水利用蠕动泵以3 mL/min^[8]的流速通入离子交换柱,每隔一定时间取样并测定黄水中有机酸的浓度,结果见图1。从图1可以看出,2种树脂的穿透点几乎一致,树脂A的动态吸附曲线稍优于B树脂。

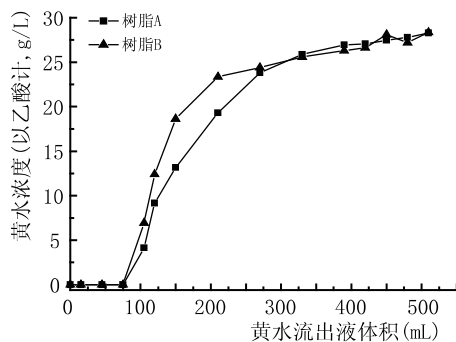


图1 树脂的动态吸附曲线

2.4 树脂的动态洗脱曲线

采用NaOH作为洗脱剂,用蠕动泵以3 mL/min的流速对吸附后的树脂进行洗脱,每隔一定时间测定流出液中的pH值,当流出液pH值大于7时,停止洗脱,同时对洗脱液中的有机酸进行滴定,检测其浓度,并绘制出洗脱曲线,见图2。

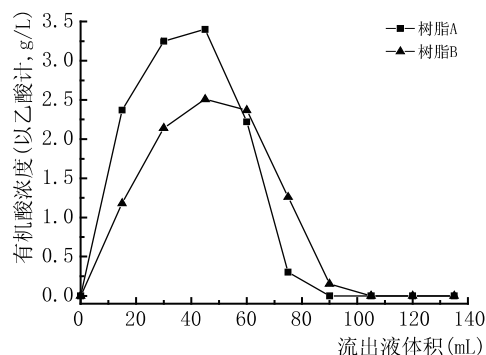


图2 树脂洗脱曲线

从图2可以看出,树脂A的洗脱峰较树脂B的洗脱峰高而窄,这说明树脂A的洗脱效果优于B树脂。

2.5 树脂再生实验

树脂A和树脂B在经过去离子水和洗脱剂洗脱之后,仍残留有较多的黄水颜色。在对树脂A进行了再生性能实验之后发现,树脂上残留的色素对树脂吸附能力并未产生明显影响。通过将使用过3次和5次的树脂与新树脂进行黄水吸附实验结果进行对比分析,结果见图3。图3结果表明,使用过5次的树脂,吸附能力稍有降低。

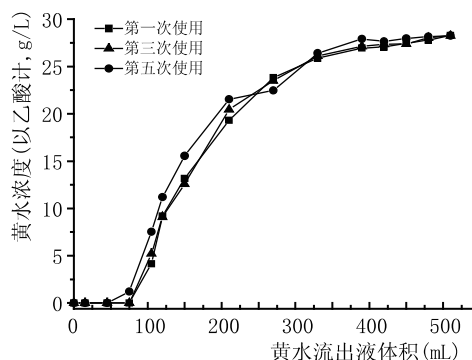


图3 树脂再生吸附能力比较

2.6 树脂洗脱液中有有机酸含量检测

将10 g吸附过黄水的树脂A用洗脱剂洗脱后,得到洗脱液100 mL,利用气相色谱法检测分析流出液中有有机酸及其含量。结果表明,树脂A洗脱液中有有机酸含量为:己酸0.211 mg/mL、乙酸0.05 mg/mL、乳酸0.025 mg/mL。

由检测结果可知,经0.1 mol/L的NaOH洗脱,所得洗脱液中各种酸的含量均衡,特别是己酸含量丰富。实验结果表明,通过调节洗脱剂的浓度,可以控制洗脱液中各种酸的浓度。

3 结论

黄水作为浓香型白酒生产过程中的主要副产物,其含有丰富的有机酸,所以怎样处理和利用好这部分产物是节约成本及提高白酒品质的重要因素。本实验从5种树脂中筛选出1种对黄水有机酸有较高吸附能力的树脂A,采用3 mL/min的流速,在室温下对黄水进行吸附,用1 mol/L的NaOH作为洗脱剂进行洗脱,黄水处理量为500 mL。实验得到的洗脱液最大总酸浓度(以乙酸计)达到3.4 g/L,洗脱液的量为80 mL,之后对洗脱液进行气相色谱分析得知,洗脱液各种酸的含量均衡,特别是己酸含量丰富。整个实验表明,树脂A对黄水中的己酸、乙酸、乳酸都有较好的吸附能力。

参考文献:

- [1] 罗惠波,张宿义,卢中明,等.浓香型白酒黄水的应用探索[J].酿酒科技,2004(1):40-41.

(下转第31页)

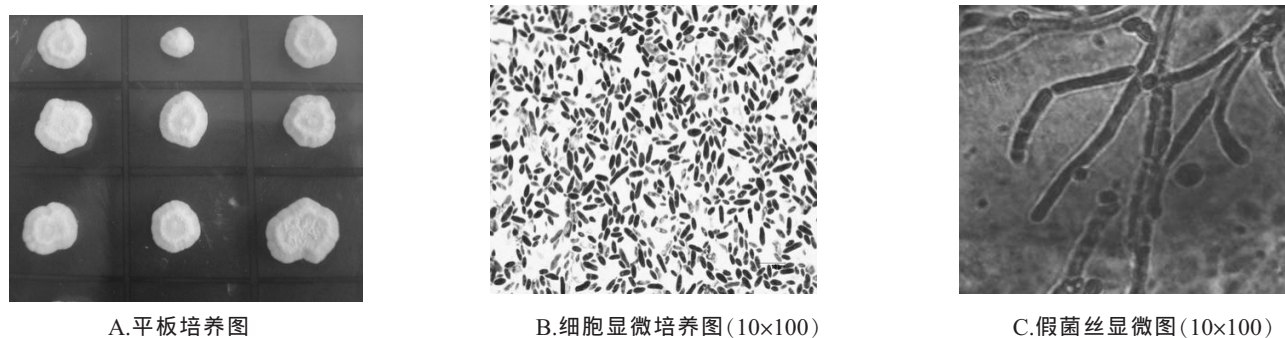


图7 菌种培养形态

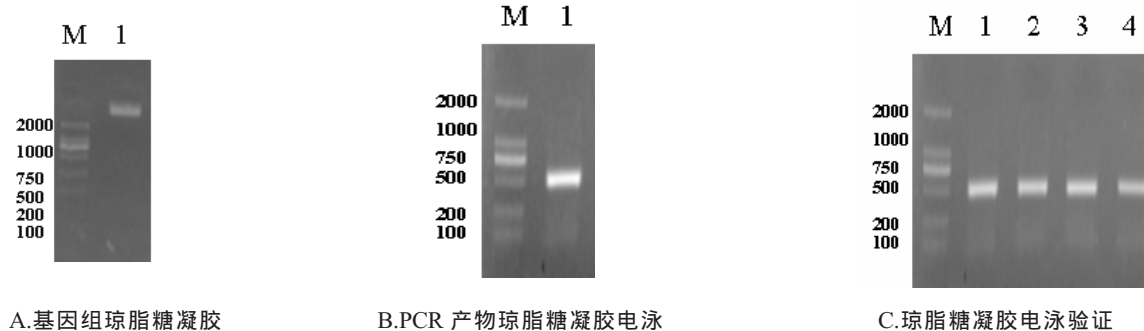


图8 测序电泳图片

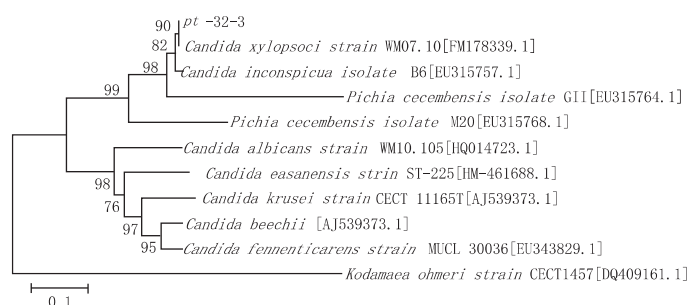


图9 菌株进化发育树建立结果

参考文献:

- [1] 程元恺.谷胱甘肽的解毒作用与毒性代谢物[J].生物化学与生物物理学报,1994,21(5):395-399.
- [2] Zhuo ZW. The function and application of reduced glutathione [J].J Amino Acid, 1989(1):41-42
- [3] Perrara P J , Dalby G. Extracting glutathione from wheat and

soybean[P]. U. S. Patent 3396033.

- [4] Douglas K T. Chemical synthesis of glutathione and analogs [J]. Coenzyme of Actors. 1989,12:243-279.
- [5] Murata K, Kato j, Chibata L. Enzymatic preparation of glutathione [J]. Fermentation and Industry , 1981 ,39: 900-910.
- [6] 胡学智.日本的保健食品[J].工业微生物,2000,30(3):44-49.
- [7] Ellman ,G.L.Tissue sulfhydryl groups[J].Arch Biochem Biophys,1959 ,82:70-77.
- [8] 王红梅.高产谷胱甘肽菌种的选育及反-2-壬烯醛检测方法的研究[D].杨凌:西北农林科技大学,2009(5):9-15.
- [9] WALTHER U I, WILHELRN B, WALTHER S. Effect of zinc chloride on GSH synthesis rates in various lung cell lines[J].In Vitro Mol Toxicol,2000,13(2):145-151.
- [10] 贾建萍,袁娟萍.谷胱甘肽高产菌株的选育[J].微生物学通报, 2003,30(4):24-29.

(上接第26页)

- [2] Ozadal F , Glatz B A, Glatz C E. Fed batch fermentation with and with out on line extraction for propionic and acetic acid production by Propionibacterium acidipropionici[J].Applied Microbiology Biotechnology,1996,44(6):710-716.
- [3] Himmi E H, Bories A, Boussaid A, et al. Propionic acid fermentation of glycerol and glucose by Propionibacterium acidipropionici and Propionibacterium frudenreichii ssp. Shermanii[J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2000,53:435-440.
- [4] Gluszczy P , Jamroz T, Sencio B, et al. Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins [J]. Bioprocess Biosystems Engineering,2004,26 (3):

185-190.

- [5] 马廉举,刘新,卓玉娟,喻录容,等.717 阴离子交换树脂吸附分离莽草酸的研究[J].中药材,2008,31(7):1065-1067.
- [6] 胡徐腾,焦洁心,秦炜,等.弱碱性树脂分离有机羧酸稀溶液的研究[J].清华大学学报,1998,38(6):34-37.
- [7] 叶翔,冷云伟,陈翔,李浩,孔小勇,等.酒糟浸出液的气相色谱分析[J].酿酒科技,2011(6):100-102.
- [8] 郝廷,李强,王鹏,等.离子交换法吸附分离发酵液中的丙酸[J].北京化工大学学报,2008,35(3):70-74.
- [9] 朱家骥.离子交换树脂的再生[J].环境监测管理与技术,2001,13(5):38.