

蚕蛹甲壳素脱色工艺研究

朱新鹏

(安康学院农学与生命科学院, 陕西安康 725000)

摘要:对蚕蛹甲壳素提取所得产物的脱色工艺条件进行了研究。通过对比实验,确定 KMnO_4 为脱色剂,通过单因素实验和正交实验,获得了蚕蛹甲壳素脱色的最佳工艺条件为: KMnO_4 浓度 4%、固液比 1:25、处理时间 4h、处理温度 30℃。经验证实验,在该条件下,蚕蛹甲壳素脱色后的蓝光白度可达到 76% 以上。

关键词:蚕蛹,甲壳素,脱色,蓝光白度

Study on the decolorization of chitin from silkworm chrysalis

ZHU Xin-peng

(College of Agriculture and Life Sciences, Ankang University, Ankang 725000, China)

Abstract: The decolorization process of chitin from silkworm chrysalis was studied. Through comparative experiment, KMnO_4 was defined as the decolorant. Through single-factor and orthogonal experiment, the best decolorization process of chitin from silkworm chrysalis was as follows: KMnO_4 concentration was 4%, solid-liquid ratio was 1:25, processing time was 4h, treatment temperature was 30℃. After proven test, under this condition, blue whiteness after decolorization of chitin from silkworm chrysalis can reach more than 76%.

Key words: silkworm chrysalis; chitin; decolorization; blue whiteness

中图分类号:TS201.1

文献标识码:B

文章编号:1002-0306(2011)02-0230-03

甲壳素又名甲壳质、几丁质、甲壳胺等,是一种由 N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 β -1,4 糖苷键连接而成的天然高分子化合物。甲壳素具有良好的物理化学性质:能拉丝、成膜、制粒,能通过化学方法改良物化性能,能和多种物质(如胆固醇、脂肪、金属离子、蛋白质、肿瘤细胞等)结合,无毒,高黏度,具有生物可溶性^[1],可被广泛应用于食品、医药、农业、环保、生物工程及轻工等领域。目前,甲壳素主要是从虾、蟹的外壳中提取。我国是蚕丝生产大国,年均有 53 万 t 干蚕蛹可以利用^[2]。干蚕蛹含甲壳素约 3%~5%,而分离得到的蛹壳杂物中的甲壳素含量高达 36%,比虾壳、蟹壳中含量高,蛹壳含钙质或灰分(3%左右)远少于虾、蟹壳(>30%),而蛹壳含油量和色素高于虾壳、蟹壳^[3],是生产甲壳素的良好原料。但由于蛹壳色素含量高、颜色深,会影响到其应用和商业价值。对蚕蛹甲壳素脱色的研究鲜有报道,本实验以蚕蛹为原料,经脱油脂和分离蛋白质后,对得到的蚕蛹粗甲壳素通过正交实验设计优化脱色的工艺条件,以期对蚕蛹的开发利用提供科学依据。

1 材料与方

1.1 材料与仪器

蚕蛹 购于安康巴山丝绢有限公司;石油醚(沸程 60~90℃)、氢氧化钠、盐酸、高锰酸钾、草酸、30% 过氧化氢、次氯酸钠 均为分析纯。

FW100 型万能粉碎机 北京科伟永兴仪器有限公司;ALC-210.4 型电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司;HH-4 型数显恒温水浴锅 国华电器有限公司;101-1A 型电热恒温干燥箱 天津市泰斯特仪器有限公司;WSD-3C 型全自动白度计 北京康光仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 蚕蛹甲壳素提取工艺流程 蚕蛹→烘干→粉碎→石油醚脱脂→烘干→碱液处理→水洗过滤→滤渣烘干盐酸处理→水洗过滤→滤渣烘干→蚕蛹粗甲壳素^[4]

1.2.2 蚕蛹甲壳素脱色试剂的选择 取蚕蛹粗甲壳素 5g 放入 100mL 的三角瓶中,分别用 20% 和 30% H_2O_2 、5% 和 10% NaClO 、3% KMnO_4 ,以 1:15 的固液比(W/V,下同),在 40℃ 水浴锅中处理 4h,用双层纱布过滤,滤渣水洗(其中,用 3% KMnO_4 处理的样品,需再以 75mL 3% 草酸中和滤渣中剩余的 KMnO_4 ,水洗,再重复两次),然后滤渣在 65℃ 下烘干。烘干后用白度计测定蓝光白度,白度值较高的说明脱色效果好。

1.2.3 蚕蛹甲壳素脱色的单因素实验 以 KMnO_4 浓度、固液比、温度、时间作为影响因子,以蓝光白度为指标,进行单因素实验,确定各影响因子对脱色效果的影响。

1.2.3.1 高锰酸钾浓度对脱色效果的影响实验 取

收稿日期 2010-01-05

作者简介 朱新鹏(1968-),男,硕士,副教授,研究方向:食品科学。

基金项目 陕西省教育厅自然科学专项(09JK325),安康市科技计划项目(08AK01-01-07)。

表2 不同脱色剂的脱色效果

脱色剂	20% H ₂ O ₂	30% H ₂ O ₂	5% NaClO	10% NaClO	3% KMnO ₄
蓝光白度(%)	12.25	15.51	9.89	10.21	28.50

蚕蛹甲壳素 5g 放入 100mL 三角瓶中,分别以 1%、2%、3%、4%、5% 的 KMnO₄ 浓度,以 1:15 的固液比,在 40℃ 水浴锅中处理 3h,双层纱布过滤、水洗。再以 75mL 3% 草酸中和滤渣中剩余的 KMnO₄,过滤、水洗,再重复两次,滤渣 65℃ 下烘干,用白度计测定蓝光白度。

1.2.3.2 固液比对脱色效果的影响实验 取蚕蛹甲壳素 5g 放入 100mL 三角瓶中,用 3% 的 KMnO₄,分别以 1:10、1:15、1:20、1:25、1:30 的固液比,在 40℃ 水浴锅中处理 3h,双层纱布过滤、水洗。再以 75mL 3% 草酸中和滤渣中剩余的 KMnO₄,过滤、水洗,再重复两次,滤渣 65℃ 下烘干,用白度计测定蓝光白度。

1.2.3.3 时间对脱色效果的影响实验 取蚕蛹甲壳素 5g 放入 100mL 三角瓶中,用 3% 的 KMnO₄,以 1:15 的固液比,在 40℃ 水浴锅中分别处理 1、2、3、4、5h,双层纱布过滤、水洗。再以 75mL 3% 草酸中和滤渣中剩余的 KMnO₄,过滤、水洗,再重复两次,滤渣 65℃ 下烘干,用白度计测定蓝光白度。

1.2.3.4 温度对脱色效果的影响实验 取蚕蛹甲壳素 5g 放入 100mL 三角瓶中,用 3% 的 KMnO₄,以 1:15 的固液比,分别在 20、30、40、50、60℃ 下处理 3h,双层纱布过滤、水洗。再以 75mL 3% 草酸中和滤渣中剩余的 KMnO₄,过滤、水洗,再重复两次,滤渣 65℃ 下烘干,用白度计测定蓝光白度。

1.2.4 正交实验优化蚕蛹甲壳素脱色工艺条件 根据单因素实验结果,以 KMnO₄ 浓度、固液比、温度、时间为影响因子,选用 L₁₆(4⁴) 进行正交实验,以蓝光白度为指标,以优化蚕蛹甲壳素脱色的最佳工艺条件,并进行验证实验。正交实验因素水平见表 1。

表1 正交实验因素水平表

水平	因素			
	A KMnO ₄ 浓度(%)	B 固液比	C 时间 (h)	D 温度 (°C)
1	2	1:15	1	30
2	3	1:20	2	40
3	4	1:25	3	50
4	5	1:30	4	60

1.2.5 白度测定 将烘干后所得样品用白度计所带附件压成饼状,置于白度计测样平台测定白度,选用蓝光白度为指标进行读数。

2 结果与讨论

2.1 脱色试剂的选择

过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾三种脱色剂的脱色效果见表 2。

由表 2 可见,三种脱色剂中,以 KMnO₄ 脱色效果最好,甲壳素颜色变白;两种浓度的双氧水处理,甲壳素由棕黄色仅变为黄色;而以 NaClO 处理的效果最差,甲壳素颜色几乎无变化(蚕蛹粗甲壳素的蓝光白度为 8.98%)。所以,本实验选用 KMnO₄ 做脱色剂进行研究。

2.2 蚕蛹甲壳素脱色的单因素影响

2.2.1 KMnO₄ 浓度对脱色效果的影响 KMnO₄ 浓度对脱色效果的影响见图 1。

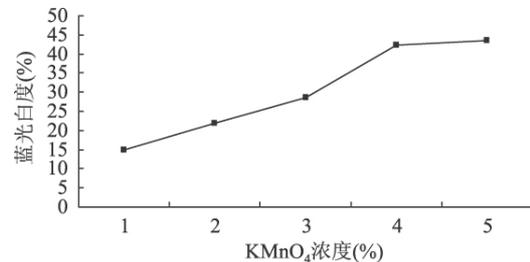


图1 KMnO₄ 浓度对脱色效果的影响

由图 1 可见,KMnO₄ 浓度在 1%~4% 的范围内,提高 KMnO₄ 浓度,脱色效果增加较为明显,之后增加程度不明显。这可能是由于反应趋于饱和,再提高 KMnO₄ 浓度,已难以显著提高脱色效果。同时,过高的 KMnO₄ 浓度会增加后续处理难度,还将造成甲壳素分子降解等不利影响。因而,选择 4% 的 KMnO₄ 浓度进行脱色较为合适。

2.2.2 固液比对脱色效果的影响 固液比对脱色效果的影响见图 2。

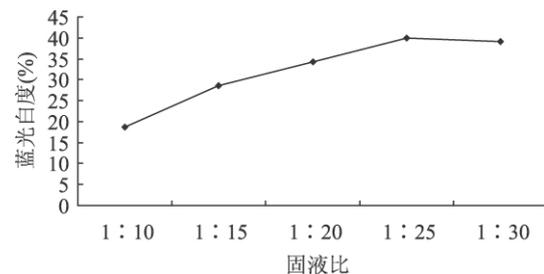


图2 固液比对脱色效果的影响

从图 2 可以看出,随着 KMnO₄ 用量的增加,脱色效果提高,在固液比 1:25 达到最高值。之后,增加 KMnO₄ 用量,白度反而下降。这可能是在一定范围内增加 KMnO₄ 用量足以将呈色物质氧化为无色,继续增加 KMnO₄ 用量将重新生成有色物质所致。所以,选择固液比 1:25 进行脱色为佳。

2.2.3 时间对脱色效果的影响 时间对脱色效果的影响见图 3。

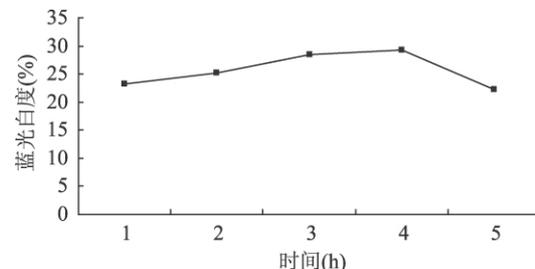


图3 时间对脱色效果的影响

由图 3 可以看出,随着时间的延长,脱色效果提高,但在 4h 时达到最高值,之后脱色效果开始下降。这可能是 KMnO₄ 在一定时间内氧化有色物质成为无色物质后,继续发生反应,重新生成有色物质所致。

所以 时间选择 4h 最佳。

2.2.4 温度对脱色效果的影响 温度对脱色效果的影响见图 4。

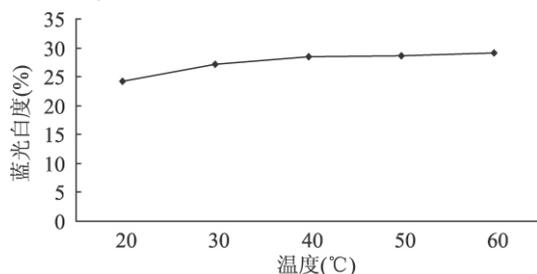


图 4 温度对脱色效果的影响

由图 4 可见,温度从 20~30℃,脱色效果增加较为明显,30℃后再提高温度对脱色效果的增加效应不明显。这可能是由于 KMnO_4 是一种强氧化剂,脱色反应主要依靠分子间的作用即可进行,而温度对反应的促进作用不明显。从生产实际考虑,可选 30℃或 40℃为适宜脱色的温度。

2.3 正交实验优化蚕蛹甲壳素脱色工艺

正交实验结果见表 3。

表 3 极差分析显示,四种影响蚕蛹甲壳素脱色效果的因素顺序为:A>B>C>D,即 KMnO_4 浓度对脱色效果影响最大,固液比次之,处理时间再次,处理温度对脱色的影响最小。最佳脱色工艺条件为 $A_3B_3C_4D_1$,即 KMnO_4 浓度 4%、固液比 1:25、处理时间 4h、处理温度 30℃。为验证该工艺的效果,进行了两次重复实验,结果蓝光白度分别为:76.31%、76.02%,平均值为 76.17%,高于正交实验最高值 74.56%,说明实验结果可靠。

李端华^[5]用双氧水对蚕蛹甲壳素的脱色进行了研究,其白度仅达到 30%,远低于本实验的结果,说明用 KMnO_4 对蚕蛹甲壳素脱色效果更为明显。

3 结论

3.1 通过对 H_2O_2 、 NaClO 、 KMnO_4 三种脱色剂的脱色效果比较,确定采用 KMnO_4 为蚕蛹甲壳素的脱色剂。

3.2 在单因素实验的基础上,通过正交实验探明了影响蚕蛹甲壳素脱色效果的四种因素顺序为: KMnO_4 浓度对脱色效果影响最大,固液比次之,处理时间再次,处理温度对脱色的影响最小。优化后的脱色工艺条件为: KMnO_4 浓度 4%、固液比 1:25、处理

(上接第 141 页)

酸和乙酸乙酯等较稳定,相对含量的变化主要表现为醇类物质转变为酯类物质。

参考文献

- [1] SEIBIN A, TERUKO A. Vegetable from the sea[M]. Tokyo: Japan publication, 1983: 33-51.
- [2] 宦银根. 海带豆瓣酱的生产技术[J]. 江苏调味副食品, 1999(3): 15-16.
- [3] 乐超银, 邵伟, 梁维勇, 等. 米曲霉发酵大豆多肽工艺条件研究[J]. 中国酿造, 2007(6): 25-28.
- [4] 毛青钟, 鲁瑞刚, 陈宝良, 等. 米曲霉菌制备生麦曲的方法[J]. 江苏食品与发酵, 2006(3): 37-38.

表 3 $L_{16}(4^4)$ 正交实验结果

实验号	A	B	C	D	蓝光白度 (%)
1	1	2	3	2	29.02
2	3	4	1	2	65.81
3	2	4	3	3	35.48
4	4	2	1	3	39.92
5	1	3	1	4	39.50
6	3	1	3	4	48.34
7	2	1	1	1	22.43
8	4	3	3	1	48.58
9	1	1	4	3	21.81
10	3	3	2	3	74.56
11	2	3	4	2	44.94
12	4	1	2	2	26.66
13	1	4	2	1	43.56
14	3	2	4	1	63.80
15	2	2	2	4	27.71
16	4	4	4	4	47.73
K_1	133.89	119.24	167.66	178.37	
K_2	130.56	160.45	172.49	166.43	
K_3	252.51	207.58	161.42	171.77	
K_4	162.89	192.58	178.28	163.28	
k_1	33.47	29.81	41.92	44.59	
k_2	32.64	40.11	43.12	41.61	
k_3	63.13	51.90	40.36	42.94	
k_4	40.72	48.15	44.57	40.82	
R	30.49	22.09	4.21	3.77	

时间 4h、处理温度 30℃,在此条件下进行脱色,蓝光白度可达 76% 以上,颜色洁白,效果很好,可以作为蚕蛹甲壳素脱色的参考条件。

参考文献

- [1] 叶楚平, 李陵岚, 王念贵. 天然胶黏剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 267-285.
- [2] 王敦, 白耀宇, 张传溪, 等. 家蚕蛹营养成分及其开发利用研究进展[J]. 昆虫知识, 2004, 41(5): 418-421.
- [3] 倪红, 陈怀新, 杨艳燕, 等. 桑蚕蛹甲壳素及壳聚糖的提取与制备工艺研究[J]. 湖北大学学报: 自然科学版, 1998, 20(1): 94-96.
- [4] 朱新鹏, 方琼, 樊明涛, 等. 蚕蛹甲壳素提取工艺优化研究[J]. 中国林副特产, 2009(3): 27-29.
- [5] 李端华, 周小华. 蚕蛹甲壳素的脱色方法与机理探讨[J]. 应用化学, 2004, 21(3): 309-312.
- [5] 姚伟琴, 李锋格, 尚德军, 等. 自动顶空气相色谱法测定番茄酱中乙烯利的残留量[J]. 中国卫生检验杂志, 2008(8): 1537-1538.
- [6] 刘颖, 王佳瑞, 刘婧美, 等. 米曲霉菌制备高蛋白酶活力酱曲工艺探讨[J]. 现代食品技术, 2009, 25(9): 1049-1051.
- [7] 张艳芳, 陶文忻. 两种发酵酱油风味物质的分析研究[J]. 精细化工, 2008, 25(5): 486-490.
- [8] 杨海帆, 于蕾, 庞琳琳, 等. 野西瓜正丁醇提取物的化学成分与抗肿瘤作用[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2009, 25(3): 264-267.
- [9] 杨水金, 罗义. 稀土改性的固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ 催化合成丁酸丁酯[J]. 食品工业科技, 2005, 26(6): 156-158.