

电解水在利用虾壳提取甲壳素中的应用研究

韩晓梅¹, 吴小禾², 李文亚¹, 孙一丹¹, 桑亚新¹, 孙纪录^{1*}

(1. 河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071001; 2. 中山火炬职业技术学院 生物医学系, 广东 中山 528436)

摘要:为开发一种生产甲壳素的环保处理工艺,以虾壳为原料,将电解水处理作为核心技术,用于脱除虾壳中矿物质与蛋白质。结果表明,1 %NaCl 制备的酸性、碱性电解水较 0.1 %NaCl 制备的酸性、碱性电解水脱矿物质及脱蛋白程度更高。在 20 V 电压,先用 1 %NaCl 制备的酸性电解水脱矿物质 6 h 后再用碱性电解水脱蛋白质 6 h,从虾壳中提取甲壳素,提取率为 19.46 %,矿物质脱除率为 99.64 %,蛋白质脱除率为 97.99 %,甲壳素产品中蛋白质含量为 3.67 %,灰分含量为 0.97 %,水分含量为 4.82 %,铅、砷元素含量分别为 5.1 mg/kg 和 0.025 mg/kg,均符合国家标准,且节省盐酸使用量 96.48 %。相比而言,交换酸性、碱性电解水处理顺序,提取的甲壳素脱矿物质和脱蛋白程度均有所下降。此外,扫描电镜观察、红外光谱分析、热重分析和差热分析等试验结果表明,电解水处理工艺与传统方法提取的甲壳素的理化性质基本一致。

关键词:电解水;虾壳;脱矿物质;脱蛋白质;甲壳素

Application of Electrolyzed Water in Extracting Chitin from Shrimp Shell

HAN Xiao-mei¹, WU Xiao-he², LI Wen-ya¹, SUN Yi-dan¹, SANG Ya-xin¹, SUN Ji-lu^{1*}

(1. College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071001, Hebei, China;
2. Department of Biomedicine, Zhongshan Torch Polytechnics, Zhongshan 528436, Guangdong, China)

Abstract: The electrolyzed water treatment as the core technology was applied into demineralization and deproteinization of shrimp shell to develop a new environment-friendly process for producing chitin. The results showed that the removal efficacy of mineral and protein with the electrolyzed water prepared with 1 %NaCl was more significant than that of 0.1 %NaCl. Under the condition of voltage 20 V, the extraction rate of chitin was 19.46 % with the treatment of acidic electrolyzed water (AEW) (1 %NaCl) for 6 h followed by basic electrolyzed water (BEW) (1 %NaCl) for 6 h and its protein removal rate and mineral removal rate were 97.99 % and 99.64 %, respectively. Moreover, the ash and protein content of chitin were 0.97 % and 3.67 %, respectively, and its moisture content was 4.82 %. The lead and arsenic content were 5.1 mg/kg and 0.025 mg/kg, respectively, which were all in accordance with the national standards. Also, it could save hydrochloric acid to 96.48 % compared to the traditional method. In contrast, the exchange of AEW and BEW treatment sequence could decline the degrees of demineralization and deproteinization. The results also proved that the physical and chemical properties of chitin extracted by electrolyzed water treatment were consistent with the chitin extracted by traditional method through scanning electron microscopy, infrared spectrometry, thermogravimetric analysis and differential thermal analysis.

Key words: electrolyzed water; shrimp shell; demineralization; deproteinization; chitin

引文格式:

韩晓梅, 吴小禾, 李文亚, 等. 电解水在利用虾壳提取甲壳素中的应用研究[J]. 食品研究与开发, 2019, 40(16): 51-57

HAN Xiaomei, WU Xiaohu, LI Wenya, et al. Application of Electrolyzed Water in Extracting Chitin from Shrimp Shell[J]. Food Research and Development, 2019, 40(16): 51-57

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究项目(ZD2015027); 河北省现代农业产业技术体系淡水养殖创新团队建设项目(HBCT2018180206)

作者简介: 韩晓梅(1992—), 女(汉), 硕士, 研究方向: 食品工程。

* 通信作者: 孙纪录(1972—), 男(汉), 教授, 博士。

随着人工养殖的发展,我国虾产量逐年递增,在加工或食用过程中产生大量的虾壳。长期以来,虾壳除少量被低值化利用之外,多是作为垃圾扔掉,既浪费资源,又污染环境。甲壳素(chitin)又称几丁质,广泛存在于甲壳类动物中^[1],如,虾壳中甲壳素含量高达20%~25%^[2]。甲壳素是一种高分子的糖化合物,吸湿性强,能够吸附重金属离子,无毒无味,可以作为填充剂、稳定剂、脱色剂等,已在医药、农业、轻纺、环保等领域广泛应用^[3-5]。

目前,甲壳素的提取及其衍生物的制备广受关注^[6-9]。在工业上,从虾壳中提取甲壳素,主要过程为在机械搅拌下用盐酸脱钙,用碱脱蛋白质^[10]。然而,在脱钙的同时,盐酸会破坏甲壳素分子结构^[11],并且酸碱用量大,洗涤用水多,大量酸碱液排放造成严重的环境污染^[12]。电解水通过电解稀盐(通常是NaCl)溶液产生^[13-14]。从阴极得到的碱性部分被称为碱性电解水(basic electrolyzed water, BEW),其pH值可达11左右。同时从阳极获得的酸性部分被称为酸性电解水(acidic electrolyzed water, AEW),其pH值可达2.6左右^[15]。关于电解水的应用,已有诸多研究报道^[16-18]。目前,AEW主要作为一种杀菌剂^[19-20]。电解水对人体健康和环境无害,安全性好,可现场生产,操作简便,价格低廉^[21]。AEW和BEW与传统工艺中使用的盐酸和氢氧化钠在酸碱性方面具有极高的相似性,有潜力部分取代甚至完全取代它们。本文拟采用AEW和BEW处理虾壳进行脱矿物质和脱蛋白的系统研究,以期开发一种新型的绿色环保的提取甲壳素工艺方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

虾壳:东方对虾虾壳,购自河北省黄骅市,清洗,50℃电热鼓风干燥器中干燥12h,粉碎,分级过筛(40、60、80、120目)。

氯化钠(分析纯)、氢氧化钠(分析纯):国药集团化学试剂有限公司;盐酸(分析纯)、硝酸(分析纯):天津市北方天医化学试剂厂;过氧化氢(分析纯):天津市天力化学试剂有限公司;铅单元素标准溶液、砷单元素标准溶液:国家有色金属及电子材料分析测试中心。

1.2 仪器与设备

电解水发生器:河北农业大学食品科技学院食品微生物学实验室自制;XL-100型马弗炉:河南省鹤壁亿欣仪器仪表有限公司;JJ-1型电动搅拌器:常州国宇仪器制造有限公司;SU8010型扫描电子显微镜:Hi-tachi;FW100型高速万能粉碎机、WGL-125B型电热

鼓风干燥器:天津市泰斯特仪器有限公司;6200型称重-卡量计双重分析仪:东莞市好迈电子科技有限公司;Spectrum65型傅里叶红外光谱仪:上海航欧机电设备有限公司;7700x型电感耦合等离子体质谱仪:苏州工业园区三源芯辉电子科技有限公司;TANK型微波消解仪:济南海能仪器股份有限公司;ZEE nit 700P型火焰原子吸收器:德国耶拿分析仪器股份公司;AS-1型Pb原子吸收空心阴极灯:北京有色金属研究总院。

1.3 方法

1.3.1 酸性电解水批次处理虾壳脱矿物质研究

用1%NaCl溶液制备电解水,电压为20V,从酸性电解槽中获得酸性电解水,用于批次处理虾壳粉。按0.1g/mL的比例,在虾壳粉中加入酸性电解水,在30℃、180r/min摇床上进行反应,直至无气泡产生;测定反应后溶液的pH值;然后,将残渣洗涤至中性,5000r/min离心10min。将残渣于60℃干燥8h,测定残渣的重量和灰分含量。

1.3.2 酸性电解水连续处理虾壳脱矿物质研究

向电解水发生器的酸性、碱性电解槽中分别加入1L的1%(或0.1%)NaCl溶液,称取20g120目的虾壳粉放入到酸性电解槽中,搅拌10min,测定起始pH值。然后进行电解,电压为20V,不断搅拌,处理6h。抽滤,除去电解液,然后将残渣洗涤至中性,5000r/min离心10min,于60℃干燥8h,测定残渣的质量和灰分含量。

1.3.3 酸性电解水处理虾壳节约盐酸使用量的效果评价

取120目虾壳粉20g于烧杯,边搅拌边缓慢加入1mol/L盐酸,当pH值下降至1左右时,脱矿物质结束,记录盐酸使用量。将残渣洗涤至中性,5000r/min离心10min,于60℃下干燥8h,测定残渣的质量及其灰分含量。称取相同质量的虾壳粉,使用1%(或0.1%)的NaCl溶液制备的AEW连续处理,处理结束后,抽滤除去电解液,将虾壳粉残渣洗涤至中性,5000r/min离心10min,收集残渣。向得到的残渣中加入1mol/L盐酸,继续处理。当pH值下降至1左右时,脱矿物质结束,记录盐酸使用量。比较以上两种处理方式的盐酸使用量,即可评价酸性电解水处理虾壳节约盐酸用量的效果。

1.3.4 碱性电解水在虾壳脱蛋白质中的应用研究

向电解水发生器的酸性、碱性电解槽中分别加入1L的1%(或0.1%)NaCl溶液,称取20g120目的虾壳粉放入到碱性电解槽中,搅拌10min,测定起始pH值。然后进行电解,电压为20V,不断搅拌,反应6h。

反应结束后,过滤电解液,将虾壳粉残渣洗涤至中性,5 000 r/min 离心 10 min。将所得残渣于 60 ℃下干燥 8 h,测定残渣的质量,蛋白质含量,并计算蛋白质脱除率。

1.3.5 传统无机酸碱法制备甲壳素

取 120 目虾壳粉 20 g 于烧杯,边搅拌边缓慢加入 1 mol/L 盐酸,当 pH 值下降至 1 左右时,脱矿物质结束。然后,过滤洗涤。向滤渣中加入一定量的 2 mol/L NaOH 溶液,于 70 ℃下反应 4 h,以除去所有蛋白质。过滤,将残渣洗涤至中性,5 000 r/min 离心 10 min,再于 60 ℃下干燥 8 h,即得甲壳素。

1.3.6 酸性电解水和碱性电解水联合处理虾壳提取甲壳素研究

1)先酸性电解水后碱性电解水联合处理从虾壳中提取甲壳素:向电解水发生器的酸性、碱性电解槽中分别加入 1 L 的 1 % NaCl 溶液,称取 20 g 120 目的虾壳粉放入到酸性电解槽中,进行电解,反应 6 h,反应结束后,过滤电解液,将残渣洗涤至中性,5 000 r/min 离心 10 min。然后,将残渣置于碱性电解槽中,反应 6 h,反应结束后,过滤并洗涤至中性,5 000 r/min 离心 10 min,再于 60 ℃下干燥 8 h,从而制得甲壳素,测定甲壳素的收率以及灰分含量和蛋白质含量。

2)先碱性电解水后酸性电解水联合处理从虾壳中提取甲壳素:为了进一步考察 AEW 与 BEW 处理顺序对提取甲壳素的影响,交换 1.3.6 章节 1) 中 AEW 和 BEW 对虾壳的处理顺序,其他条件不变,制得甲壳素,并测定甲壳素的收率以及灰分含量和蛋白质含量。

1.3.7 甲壳素的理化性质检测

1)灰分含量的测定:参照国标 GB5009.4-2016《食品安全国家标准 食品中灰分的测定》。

2)蛋白质含量及脱除率的测定:参照韩晓梅等的方法^[2]。

3)水分的测定:采用直接干燥法,参照国标:GB 5009.3-2016《食品安全国家标准 食品中水分的测定》。

4)砷含量的测定:检测模式,氦模式;流速,5.0 mL/min;标准品配制,将砷元素标准品溶液用 5 % 硝酸溶液稀释到 2、4、8、12、16、20 μg/L;样品处理,称取约 50 mg 样品于微波消解管中,加入 5 mL 硝酸,同时做样品空白,运行微波消解程序,消解结束,100 ℃,100 min 赶酸,放至室温,用稀释液定容到 50 mL,上机检测,绘制砷元素标准曲线,如图 1 所示。

5)铅含量的测定:吸取铅标准储备液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用 1 mol/L HNO₃ 定容至 100 mL,制备 50 μg/mL 铅标准使用液。吸取铅标准使用液 0、0.40、0.80、1.20、1.60、2.00 mL,分别置于 100 mL 容量

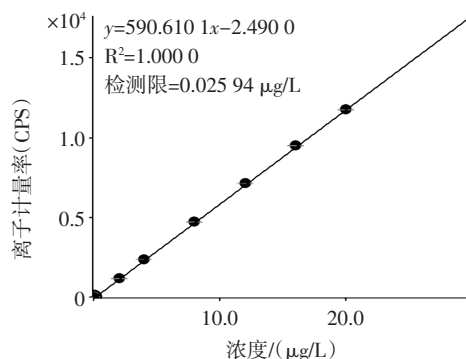


图 1 砷元素含量标准曲线

Fig.1 The standard curve of arsenic content

瓶中,用 1 mol/L HNO₃ 定容,配制成标准工作液系列,其中铅浓度分别为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1 μg/mL。称取 1.000 g 试样于消解罐中,加 6.0 mL 硝酸、2.0 mL 过氧化氢(30 %),混合均匀,于微波消化仪中消化,消解完成后,自然冷却至室温,开盖赶酸,将消化液洗入 10 mL 容量瓶中,用水少量多次洗涤罐,洗液合并于容量瓶中并定容至刻度,混匀备用,同时做试剂空白试验。将制备好的铅标准工作液、空白溶液和试样溶液分别导入空气-乙炔火焰原子吸收分光光度计中,以铅元素空心阴极灯为光源,在波长 283.3 nm 处调整仪器于最佳工作状态,分别测定各自的吸光度。以标准工作液中铅浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线,如图 2 所示。

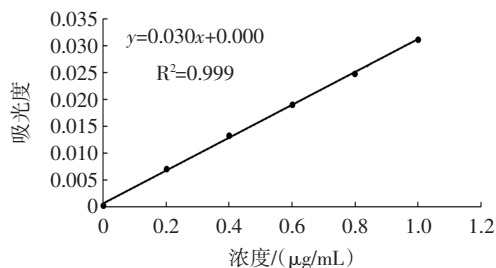


图 2 铅元素含量标准曲线

Fig.2 The standard curve of lead content

6)扫描电镜分析:取分散好的甲壳素样品微量,置于铜片上,干燥,将载有样品的铜片粘在导电胶带上,置于蒸金室中,进行蒸镀导电层处理。制作好试样后,用导电胶固定试样在载物台上,抽真空,调整试样的距离和最佳倍数,选择不同的倍数,观察。

7)热重分析及差热分析:采用非等温动态热重法,设定升温范围为 30 ℃~650 ℃,升温速率为 10 ℃/min,测定质量随温度的变化情况。差热分析试验设定的升温范围为 30 ℃~650 ℃,升温速率为 10 ℃/min,记录样品和参比物间的温度差随着温度变化的情况。

8)傅里叶红外光谱分析:光谱分辨率为 4 cm⁻¹,扫

描次数为 4 次,扫描范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1}\sim 400\text{ cm}^{-1}$,试样为 KBr 压片。

2 结果与分析

2.1 酸性电解水对虾壳的脱矿物质的作用

2.1.1 酸性电解水批次处理对虾壳的脱矿物质作用

将不同目数的虾壳粉按 0.1 g/mL 的比例加入到 AEW 中进行处理。测定 AEW 的起始 pH 值和反应之后的 pH 值,并测定样品杂质脱除率及其灰分含量,结果见表 1。

表 1 AEW 批次处理虾壳的脱矿物质效果

Table 1 The efficacy of demineralization of shrimp shell by AEW batch treatment

虾壳粉 粒径/目	电解水初始 pH 值	电解水终止 pH 值	杂质脱除 率/%	灰分含量/ %
40	2.34	8.20	8.67	55.58
60	2.34	8.20	7.33	57.76
80	2.34	8.18	10.33	58.68
120	2.34	8.25	13.00	52.04

由表 1 可见,不同粒径大小的虾壳粉经过 AEW 批次处理后,溶液的 pH 值均由最初的 2.34 上升到 8.20 左右,样品的灰分含量保持在 55 % 左右,表明 AEW 批次处理时所能提供的 H^+ 非常有限,不能有效实现脱除矿物质作用。

2.1.2 酸性电解水连续处理对虾壳的脱矿物质作用

分别用 0.1 % 和 1 % 的 NaCl 溶液制备电解水,在酸性电解槽中加入一定量的虾壳粉,连续电解,保持 H^+ 的不断产生。6 h 处理结束后,测定残渣的质量及其灰分含量。结果表 2 所示。

表 2 AEW 连续处理虾壳的脱矿物质效果

Table 2 The efficacy of demineralization of shrimp shell by AEW continuous treatment

脱矿物质方法	灰分含量/%	杂质脱除率/%
AEW(1 %NaCl)	1.14	57.00
AEW(0.1 %NaCl)	35.01	31.70
1 mol/L HCl	0.97	53.75

注:1 mol/L HCl 处理是传统方法,作为对照;虾壳样品初始的灰分含量为 51.8 %。

如表 2 所示,用 1 % NaCl 制备的 AEW 对虾壳处理后灰分含量为 1.14 %,较虾壳样品减少了 97.80 %,杂质脱除率为 57.00 %,相比之下,用 0.1 % NaCl 制备的 AEW 对虾壳脱矿物质效果较差。与盐酸对虾壳处

理后灰分含量 0.97 % 相比,酸性电解水脱矿物质效果良好,盐酸进一步处理即可彻底脱除矿物质。

2.1.3 酸性电解水连续处理虾壳粉脱矿物质方法的节约盐酸效果评价

使用 AEW 作为预处理与盐酸结合对虾壳粉处理,与单独使用盐酸处理进行比较,盐酸的节约效果如表 3 所示。

表 3 AEW 连续处理虾壳脱矿物质方法的盐酸节约效果

Table 3 The efficacy of hydrochloric acid saving for demineralization of shrimp shell by AEW continuous treatment

脱矿物质方法	HCl 消耗 量/mL	HCl 节省 量/%	灰分含量/ %
AEW(1 %NaCl)预处理+HCl	6.40	96.48	0.72
AEW(0.1 %NaCl)预处理+HCl	71.00	60.99	0.91
1 mol/LHCl	182	0	0.97

注:起始虾壳粉样品量为 20 g。

由表 3 可知,处理相同的虾壳粉 20 g,单纯使用盐酸处理,需要消耗 1 mol/L HCl 为 182 mL。用 1 % NaCl 制备的 AEW 连续处理后,再将残渣继续用 1 mol/L HCl 处理,消耗盐酸量为 6.40 mL,与单纯用盐酸处理相比,可以节省盐酸使用量 96.48 %。而经过 0.1 % NaCl 制备的 AEW 连续处理后,再用盐酸处理,节省盐酸用量 60.99 %。由此可见,使用 AEW 连续处理虾壳粉,既可达到单纯使用盐酸脱矿物质的程度,又在很大程度上减少了盐酸的用量。

2.2 碱性电解水连续处理对虾壳的脱蛋白质作用

分别用 0.1 % 和 1 % 的 NaCl 溶液制备电解水,在碱性电解槽中加入一定量的虾壳粉,连续电解。6 h 处理结束后,测定残渣的重量和蛋白质含量及其脱除率,结果如表 4 所示。

表 4 BEW 连续处理虾壳的脱蛋白效果

Table 4 The efficacy of deproteinization of shrimp shell by BEW continuous treatment

脱蛋白方法	蛋白质含量/%	蛋白质脱除率/%
BEW(1 % NaCl)	17.79	66.75
BEW(0.1 % NaCl)	28.81	33.81

注:起始虾壳粉样品量为 20 g;虾壳样品的蛋白质初始含量为 36 %。

由表 4 可知,经过 1 % NaCl 制备的 BEW 处理后,残渣的蛋白质含量减少为 17.79 %,蛋白质脱除率达到 66.75 %,经 1 % NaCl 制备的 BEW 的脱蛋白效果要高于 0.1 % NaCl 制备的 BEW。同时,虽然用高浓度电解质制备的 BEW 脱蛋白效果更好,但是蛋白质并没有完全脱除,这可能是由于存在于角质层中的矿物质

会影响脱蛋白效率。通常在节肢动物角质层,甲壳素分子被蛋白质包裹形成纳米纤维,聚集形成甲壳素蛋白纤维,并联形成平面阵列组织,而矿物质则是维持刚性结构,所以,在没有经过脱矿物质处理时,矿物质的存在可能会影响蛋白质的脱除。

2.3 酸性、碱性电解水联合处理虾壳提取甲壳素研究

2.3.1 酸性、碱性电解水联合处理虾壳提取甲壳素工艺研究

在 AEW、BEW 联合处理虾壳提取甲壳素工艺中,研究了 AEW 与 BEW 的处理顺序对提取甲壳素的影响,并与传统无机酸碱法提取的甲壳素进行了比较,对所获得的甲壳素的常规指标进行检测,结果如表 5 所示。

表 5 AEW 和 BEW 联合处理虾壳提取甲壳素的常规指标

Table 5 Standard test results of chitin extracted from shrimp shell by AEW and BEW combining treatment

甲壳素提取方法	甲壳素提取率/%	灰分含量/%	蛋白质含量/%	蛋白质脱除率/%
AEW→BEW	19.46	0.97	3.67	97.99
BEW→AEW	23.31	1.63	23.79	84.45
1 mol/L HCl→ 2 mol/L NaOH	17.41	0.58	0	100

注:起始虾壳粉样品量为 20 g。

由表 5 可知,先用 AEW 脱矿物质、后用 BEW 脱蛋白连续工艺处理虾壳提取甲壳素,其蛋白质脱除率能达到 97.99 %,灰分含量为 0.97 %,水分含量为 4.82 %,接近传统无机酸碱法提取的甲壳素,符合国家标准 GB 29941-2013《食品安全国家标准 食品添加剂 脱乙酰甲壳素(壳聚糖)》,此时提取率为 19.46 %。交换 AEW 和 BEW 的处理顺序后,提取的甲壳素粗品的脱矿物质和脱蛋白程度均有所下降。

2.3.2 甲壳素产品的质量评价

对 AEW→BEW 连续处理虾壳提取的甲壳素进行质量检测,结果如表 6 所示。

表 6 先 AEW 后 BEW 连续处理虾壳提取的甲壳素的质量评价

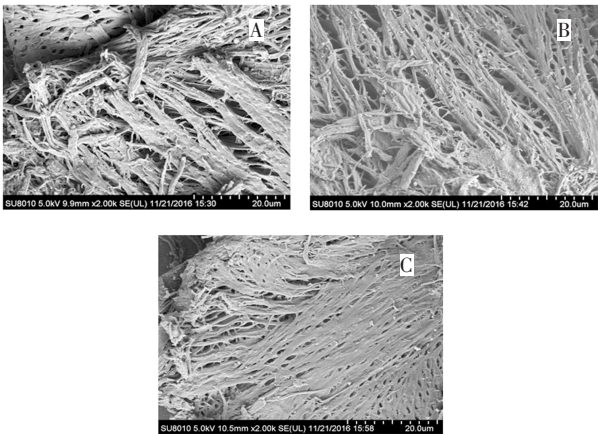
Table 6 Quality evaluation of chitin extracted from shrimp shell by AEW and BEW combining treatment

检测项目	色泽	性状	水分含量/%	灰分含量/%	铅元素含量/(mg/kg)	砷元素含量/(mg/kg)
甲壳素	白色	粉末状	4.82	0.97	5.1	0.025
国标 GB 29941-2013	白色或微黄色	片状或粉末状(食用级)	≤10.0	≤1(食用级)	≤10	≤1.0
评价结果	合格	合格	合格	合格	合格	合格

由表 6 可知,先用 AEW 后用 BEW 连续处理获得的甲壳素为白色、粉末状固体,水分含量与灰分含量均达到食品级甲壳素的国家标准,铅、砷元素含量符合国家标准。

2.3.3 甲壳素产品的扫描电镜分析

通过扫描电镜分别对经过电解水处理和传统无机酸碱法从虾壳中提取的甲壳素进行观察,其表面形态如图 3 所示。



A.HCl-NaOH 处理提取的甲壳素;B.AEW→BEW 处理提取的甲壳素;C.BEW→AEW 处理提取的甲壳素。

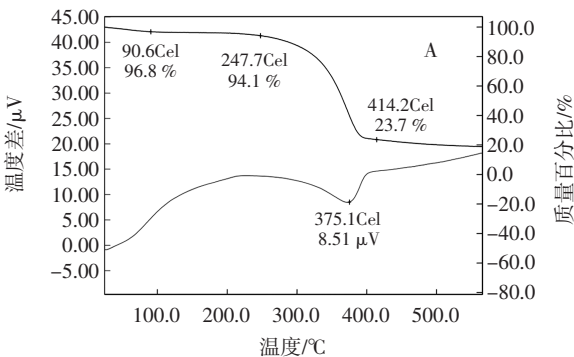
图 3 甲壳素样品的扫描电镜图像(2000×)

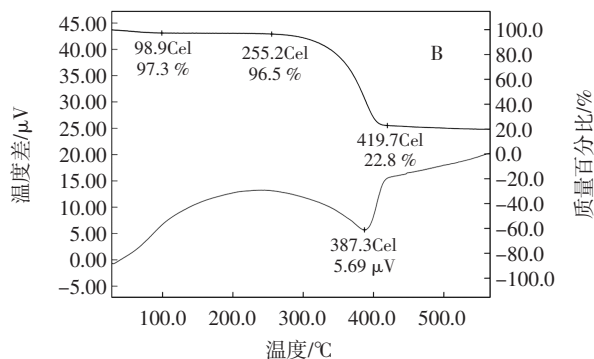
Fig.3 SEM images (2000×) of chitin

由图 3 可见,通过 3 种方法提取的甲壳素都呈现疏松多孔的结构。相比于先用 BEW 脱蛋白后用 AEW 脱矿物质提取的甲壳素(图 C),AEW→BEW 处理顺序提取的甲壳素疏松程度更大(图 B)。这表明在利用电解水提取甲壳素时,首先进行脱矿物质是必要的。在脱矿物质过程中,AEW 能够快速溶解虾壳内部的矿物质,而经过脱矿物质处理后的多孔结构更利于 BEW 深入到虾壳内部进行脱蛋白。

2.3.4 甲壳素产品的热重分析及差热分析

分别对不同方法提取的甲壳素进行热重分析和差热分析,并且与传统方法提取的甲壳素进行比较,其热重曲线与差热曲线如图 4 所示。



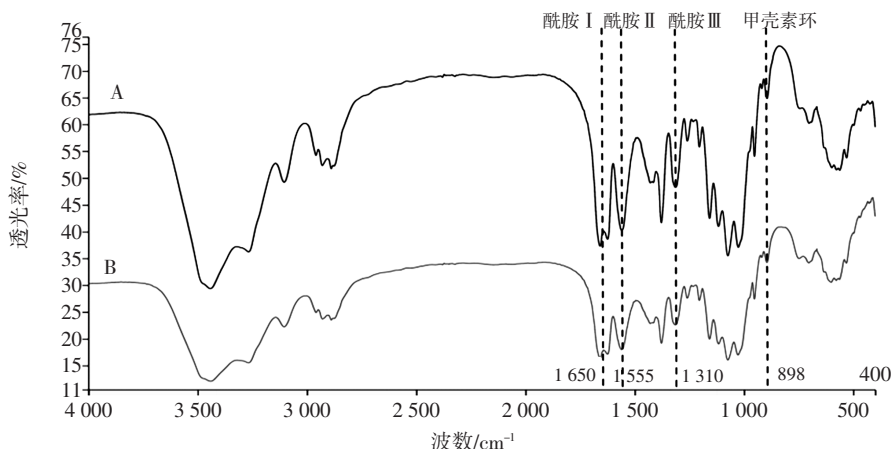


A.HCl-NaOH 处理提取的甲壳素;B.AEW→BEW 处理提取的甲壳素。

图 4 甲壳素的热重分析及差热分析图

Fig.4 TG and DTA analysis of chitin

如图 4 所示,对比 A 图与 B 图,分析 TG 曲线可



A.HCl-NaOH 处理提取的甲壳素;B.AEW→BEW 处理提取的甲壳素。

图 5 甲壳素的红外光谱图像

Fig.5 IR images of chitin

比较图 5 中的两个红外图像,二者都表现出了甲壳素的特征峰。甲壳素的红外光谱由一系列窄的吸收峰组成,具有典型的结晶多糖谱带。在 3480 cm^{-1} 附近的吸收峰属于 O-H 伸缩振动, 3264 cm^{-1} 左右吸收峰是由于 N-H 的伸缩振动造成, $2960\text{ cm}^{-1}\sim 2840\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰是属于 C-H 伸缩振动。并且,图中还表现出三个显著的酰胺谱带, 1650 cm^{-1} 左右的吸收峰为酰胺 I 谱带 (C=O), 1555 cm^{-1} 左右的吸收峰为酰胺 II 谱带 (N-H),而 1310 cm^{-1} 左右的吸收峰为酰胺 III 谱带 (C-N), $1020\text{ cm}^{-1}\sim 1160\text{ cm}^{-1}$ 属于 C-O 伸缩振动所造成的吸收峰, 898 cm^{-1} 左右是甲壳素环伸缩振动的吸收峰。红外光谱还可以用来区分甲壳素的不同晶型^[23], α -甲壳素的酰胺 I 谱带被分裂成为两个吸收峰,分别位于 1656 cm^{-1} 和 1621 cm^{-1} 处,而 β -甲壳素的酰胺 I 谱带则是单峰,出现在 1626 cm^{-1} 。在酰胺 II 谱带上, α -甲壳素的吸收峰出现于 1556 cm^{-1} ,而 β -甲壳素的

知,通过两种方法提取的甲壳素从室温到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升温过程中,首先去除物理结合水,当温度上升到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,甲壳素均出现 α -松弛(即玻璃化转变),高聚物无定形部分从冻结状态变为解冻状态。随着温度的上升,DTA 曲线出现凹型曲线,表明甲壳素发生吸热反应,同时产生挥发性的水和 CO_2 等低分子量的降解产物,因此样品的质量发生明显的下降。由此可见,传统方法与电解水处理提取的甲壳素随着温度的升高,理化性质发生了相同的变化。

2.3.5 甲壳素产品的傅里叶红外光谱分析

使用红外光谱对用电解水处理提取的甲壳素进行分析,并传统无机酸碱法提取的甲壳素进行比较,结果如图 5 所示。

吸收峰出现于 1560 cm^{-1} 。图 5 中虾壳分别经过传统无机酸碱法和电解水连续处理提取的甲壳素的红外光谱图像均表现出 α -甲壳素的特征吸收峰,表明通过两种方法提取出来的甲壳素均为 α -甲壳素,同时也证明电解水法与传统酸碱法提取的甲壳素在结构上具有一致性。

3 讨论

本研究表明,先用 AEW 脱矿物质后用 BEW 脱蛋白的连续处理工艺从虾壳中提取甲壳素,提取率为 19.46% ,与舒晓红等采用酸碱交替法提取的甲壳素提取率 18.56% 比较相近^[24]。Mukku Ghorbel-Bel-laaj Olfa 等通过响应面法优化了绿脓杆菌 A2 发酵条件后,虾壳的蛋白质与矿物质的脱除率分别是 89% 和 96% ^[25]。利用鼠李糖乳杆菌与枯草芽孢杆菌两种菌发酵从虾壳中提取甲壳素,蛋白质和矿物质分别脱去 85.45%

和 98.98 %^[26]。对比本研究结果,电解水处理能够有效的脱除虾壳中的蛋白质和矿物质,并且节约了大量的酸碱用量,同时避免了发酵法周期长的缺点。热重分析显示两种方法提取的甲壳素均在 250 ℃左右出现 α -松弛,质量迅速下降,这与 Kim SS 等的研究结果相似, Kim SS 表明重量损失意味着 α -松弛是由于模量的降低而产生,并且是由热分解引起^[27]。本研究中两种方法提取的甲壳素的红外光谱图像都表现出了甲壳素的特征峰,与 Pearson^[28]和 Tatsuya Setoguchi^[29]等所研究的甲壳素红外光谱基本相似,并且显示提取物均为 α -甲壳素。综上所述,电解水在利用虾壳制备甲壳素中具有极大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Yang S F, Zhang H C, Shi Y X, et al. The new technologies in chitin/chitosan preparation[J]. Advanced Materials Research, 2013, 666: 143-150
- [2] 卓双文,章汝平,林水东. 虾、蟹壳制备甲壳素工艺探讨[J]. 龙岩学院学报,2009,27(5): 61-64
- [3] 孟凡欣,吴丽艳,徐盼菊,等. 虾壳甲壳素提取工艺优化及其辅助降血糖活性研究[J]. 食品研究与开发,2016,37(5): 95-100
- [4] 简慧兰. 甲壳素/壳聚糖的制备及其在食品工业中的应用[J]. 南通职业大学学报(综合版),2003,17(1): 56-58
- [5] 蒋小姝,莫海涛,苏海佳,等. 甲壳素及壳聚糖在农业领域方面的应用[J]. 中国农学通报,2013,29(6): 170-174
- [6] 蔚鑫鑫,刘艳,吴光旭. 小龙虾壳中甲壳素的提取及壳聚糖的制备[J]. 湖北农业科学,2013,52(13): 3120-3123
- [7] 许庆陵,曾庆祝. 虾壳甲壳素及壳聚糖提取工艺的研究[J]. 中国食品添加剂,2013(6): 104-109
- [8] Jung J Y Y, Zhao Y Y. Alkali- or acid-induced changes in structure, moisture absorption ability and deacetylating reaction of β -chitin extracted from jumbo squid (*Dosidicus gigas*) pens [J]. Food Chemistry, 2014, 152: 355-362
- [9] Kumari S, Rath P K. Extraction and characterization of chitin and chitosan from (*Labeo rohita*) fish scales[J]. Procedia Materials Science, 2014, 6: 482-489
- [10] 顾正桂,林军,顾美娟. 甲壳素系列产品生产过程的优化及装置的改进[J]. 现代化工,2009,29(1): 62-65, 67
- [11] 陈冬年,刘展,武韶华,等. 超声波辅助法提取小龙虾甲壳素[J]. 江苏农业科学,2014,42(1): 236-238
- [12] 李婷,胡小喜,周幸芝,等. 从虾蟹壳中提取甲壳素的研究进展[J]. 食品工业,2014(6): 209-212
- [13] Cui X D, Shang Y C, Shi Z X, et al. Physicochemical properties and bactericidal efficiency of neutral and acidic electrolyzed water under different storage conditions[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(4): 582-586
- [14] Novak J, Demirci A, Han Y. Novel chemical processes: ozone, super-critical CO₂, electrolyzed oxidizing water, and chlorine dioxide gas[J]. Food Science and Technology International, 2008, 14(5): 437-441
- [15] Kim C, Hung Y C, Russell S M. Efficacy of electrolyzed water in the prevention and removal of fecal material attachment and its microbicidal effectiveness during simulated industrial poultry processing[J]. Poultry Science, 2005, 84(11): 1778-1784
- [16] Sun J L, Zhang S K, Chen J Y, et al. Efficacy of acidic and basic electrolyzed water in eradicating *Staphylococcus aureus* biofilm[J]. Canadian Journal of Microbiology, 2012,58(4): 448-454
- [17] 和劲松,祁凡雨,叶章颖,等. 微酸性电解水储藏和杀菌过程中有效氯衰减的动力学模型[J]. 农业工程学报,2013,29(15): 263-270
- [18] 林婷,王敬敬,潘迎捷,等. 酸性电解水对纯培养及食品中食源性致病菌杀菌效果比较研究[J]. 食品科学,2013,34(15): 69-74
- [19] 岑琼,陈颖超. 酸性氧化电位水在医疗领域的应用研究进展[J]. 广西医学,2015,37(1): 86-88
- [20] 岑琼,朱渊. 酸性氧化电位水的应用研究进展[J]. 中华现代护理,2014,20(36): 4680-4682
- [21] Tanaka N, Fujisawa T, Daimon T, et al. The effect of electrolyzed strong acid aqueous solution on hemodialysis equipment[J]. Artificial Organs, 1999, 23(12): 1055-1062
- [22] 韩晓梅,王晨笑,杨鑫,等. 利用蟹壳制备乳酸钙和甲壳素的技术研究[J]. 食品研究与开发,2018,39(11): 65-70
- [23] Lavall R L, Assis O B G, Campana-Filho S P. β -Chitin from the pens of *Loligo*, sp.: Extraction and characterization[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(13): 2465-2472
- [24] Duan S, Li L, Zhuang Z, et al. Improved production of chitin from shrimp waste by fermentation with epiphytic lactic acid bacteria[J]. Carbohydrate Polymers, 2012, 89(4): 1283-1288
- [25] Ghorbel-Bellaaj O, Jellouli K, Younes I, et al. A solvent-stable metalloprotease produced by *Pseudomonas aeruginosa*, A2 grown on shrimp shell waste and its application in chitin extraction[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2011, 164(4): 410-425
- [26] 张斌,龚泰石,王贺新. 电解电位水的无药化制备工艺及其应用效果[J]. 中国给水排水,2006,22(9): 23-25,29
- [27] Kim S S, Kim S J, Moon Y D, et al. Thermal characteristics of chitin and hydroxypropyl chitin[J]. Polymer, 1994, 35(15): 3212-3216
- [28] Pearson F G, Marchessault R H, Liang C Y. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. Chitin[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1960, 43: 101-116
- [29] Setoguchi T, Kato T. Facile production of chitin from crab shells using ionic liquid and citric acid[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2012, 50(3): 861-864

收稿日期:2018-10-17