

## 用于果汁脱色和澄清的不溶性壳聚糖的制备工艺

邓 勇 王雪涛 张绍英

(中国农业大学食品学院)

**摘 要** 对用于果汁脱色和澄清的不溶性壳聚糖的制备工艺进行了研究。不溶性壳聚糖的最佳制备工艺条件为:脱乙酰处理时,NaOH 溶液的质量分数为 35%,处理时间为 6 h,温度为 50 。对不溶性壳聚糖的吸附性能和再生性能进行了研究。制备的不溶性壳聚糖可以多次再生使用,且具有良好的机械强度,适合于做果汁脱色和澄清的吸附材料。

**关键词** 不溶性壳聚糖; 制备; 苹果汁; 脱色; 澄清

中图分类号 TS 275

## Preparation and Characteristics of Insoluble Chitosan Used for Decolourization and Clarification of Apple Juice

Deng Yong Wang Xuetao Zhang Shaoying

(College of Food Science and Engineering, CAU)

**Abstract** Preparation technology of insoluble chitosan was studied that was designed for decolourization and clarification of apple juice. The best preparation conditions for the insoluble chitosan were 35% NaOH, 50 , and 6 h. Its adsorptive and regeneration properties were investigated. The prepared insoluble chitosan could be regenerated and be suitable for acting as adsorbents for decolourization and clarification of juice.

**Key words** insoluble chitosan; preparation; apple juice; decolourization; clarification

近几年来,众多学者对壳聚糖的制备进行了研究。孙加龙<sup>[1]</sup>等采用D<sup>-</sup>近似最优设计法系统地研究了碱质量分数、处理时间及温度这3个主要因素对制备壳聚糖的影响。周汝忠、李怀录<sup>[2]</sup>着重研究了碱的质量分数、处理时间及温度对甲壳素乙酰脱除率的影响。曾名勇<sup>[3]</sup>也进行了壳聚糖制备条件的研究。邓勇等<sup>[4,5]</sup>对几种常见的澄清方法在苹果汁上的应用进行了比较研究,并对苹果汁复合澄清法和壳聚糖澄清法进行了优化。近年来,对壳聚糖作为果汁澄清剂的研究较多,但都是采用脱乙酰度较高的酸溶性壳聚糖作为澄清剂,而且研究结果尚未应用于实际生产中。对用于果汁脱色和澄清的不溶性壳聚糖的制备工艺及其特性的研究在国内迄今未见报道。

笔者拟通过对传统方法的改进,用小龙虾壳制备出不溶于水、碱、稀酸和常用有机溶剂,部分脱乙酰基,且可以反复再生的新型吸附材料——不溶性壳聚糖,它的吸附性能优于普通的甲壳素和壳聚糖,适合于做果汁脱色和澄清的吸附材料。

收稿日期: 2001-08-05

国家“九五”重点攻关项目

邓 勇,北京清华东路17号 中国农业大学(东校区)113信箱,100083

## 1 材料与方 法

原料: 小龙虾壳由北京环境科学院提供; 试验用苹果汁为苹果浓缩汁加蒸馏水复原为 12.3 Brix 的果汁。

仪器与设备: 1)JB-3型定时恒温磁力搅拌器, 上海雷磁仪器厂新泾分厂; 2)CS101-1AB 型电热鼓风干燥箱, 重庆实验设备厂; 3)FTS 20/90 型红外光谱仪, B D RAD 公司; 4)722 型光栅分光光度计, 北京光学仪器厂。

不溶性壳聚糖制备的工艺流程: 虾壳  $\xrightarrow{\text{沸水抽提}}$  净壳  $\xrightarrow{\text{稀酸浸泡}}$  除去钙盐的壳  $\xrightarrow{\text{稀碱处理}}$  脱蛋白净壳  $\xrightarrow{\text{晒干}}$  甲壳素  $\xrightarrow{\text{浓碱处理}}$  不溶性壳聚糖  
控制脱乙酰度

测定方法: 1)脱乙酰度, 红外光谱法; 2)色值( $A_{420}$ ), 使用 722 型分光光度计于 420 nm 波长下, 测定样品的吸光度; 3)透光度( $T_{610}$ ), 使用 722 型分光光度计于 610 nm 波长下, 测定样品的透光度; 4)灰分, 高温灼烧法; 5)水分, 直接干燥法; 6)总含氮量, 凯氏定氮法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不溶性壳聚糖制备工艺的优选

采用不同质量分数的 NaOH 溶液, 在不同的处理时间和温度下对甲壳素进行脱乙酰处理, 试验结果见表 1。从表 1 可知, 3, 10, 13 号实验样品可以溶解在质量分数为 1% 的乙酸溶液中; 5 和 11 号样品只是在乙酸溶液中膨胀, 有很少一部分壳聚糖溶于乙酸中; 其余 8 种壳聚糖均不溶于乙酸溶液, 符合制备不溶性壳聚糖的要求, 可用于进行果汁脱色、澄清吸附实验。

表 1 不溶性壳聚糖的制备

序号	处理条件			是否溶于质量分数 1% 乙酸
	NaOH 溶液的质量分数/%	温度/	时间/h	
1	30	室温	480	-
2	30	80	12	-
3	30	100	10	+
4	35	50	6	-
5	35	80	6	-
6	35	80	1	-
7	35	60	4	-
8	40	室温	120	-
9	40	60	6	-
10	40	80	7	+
11	40	80	2	-
12	40	80	0.5	-
13	40	100	2	+

注: “+”表示溶解; “-”不溶; “+”膨胀, 不溶。

### 2.2 不溶性壳聚糖的吸附试验

取 8 个烧杯, 分别加入 1, 2, 4, 6, 7, 8, 9, 12 号不溶性壳聚糖样品 2.0 g, 再加入苹果汁 100.0 mL, 在室温下间歇搅拌 60 min, 抽滤, 在分光光度计上测定处理前后苹果汁的色值和透

光度, 结果见表 2。

表 2 处理前后苹果汁的色值和透光度

样品序号	色值 ( $A_{420}$ )		透光度 ( $T_{610}$ )/%	
	处理前	处理后	处理前	处理后
1	0.563	0.224	91.5	96.2
2	0.570	0.496	91.8	93.2
4	0.557	0.188	91.3	96.5
6	0.563	0.387	91.6	94.8
7	0.568	0.347	91.7	95.2
8	0.565	0.280	91.5	95.8
9	0.571	0.412	91.2	93.7
12	0.584	0.255	91.4	96.3

由表 2 可见, 2, 6, 9 号样品的脱色和澄清效果较差, 没有达到苹果汁国际贸易标准 ( $A_{420}$  0.35,  $T_{610}$  95.0%) 的要求, 其余 5 个样品的吸附效果较好, 处理过的苹果汁色值均小于 0.35, 透光度均大于 95.0%, 其中 4 号样品的脱色和澄清效果最好。1, 4, 7, 8, 12 号样品可进行再生和第 2 次吸附试验。

### 2.3 不溶性壳聚糖的再生及第 2 次吸附试验

将吸附效果较好的 1, 4, 7, 8, 12 号不溶性壳聚糖样品用 50.0 mL 质量分数为 10.0% 的 NaOH 溶液在 60 下浸泡 20 min, 倒出碱液, 重复以上操作 2 次, 再用质量分数为 1.0% 的 HCl 溶液常温下浸泡 30 min, 用清水反复冲洗至中性。再生后除 7 号样品的颜色发黄外, 1, 4, 8 和 12 号样品的色泽为白色, 与再生前基本相同, 没有明显的变化。

将再生的不溶性壳聚糖进行第 2 次吸附试验, 方法与 2.2 所述相同。用原不溶性壳聚糖和再生壳聚糖对苹果汁在相同条件进行吸附处理, 苹果汁的色值和透光度对比见图 1。

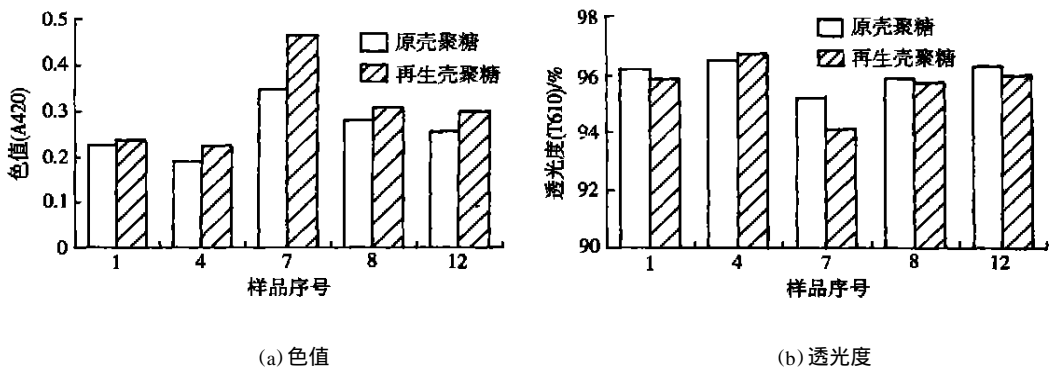


图 1 原壳聚糖和再生壳聚糖处理苹果汁的效果

由图 1 可知, 7 号样品的吸附性能衰减较大, 1, 4, 8, 12 号样品的色值和透光度没有太大的变化。该 4 种样品符合用于果汁脱色和澄清时对吸附性能的要求; 但是 1 和 8 号样品所需的制备时间过长, 不利于工业化生产。再从吸附试验来看, 4 号样品的脱色和澄清效果最佳, 因此确定 4 号样品的试验条件为不溶性壳聚糖的最佳制备工艺条件, 即 NaOH 的质量分数为 35%, 处理温度 50, 时间 6 h。经测定 4 号样品的脱乙酰度为 25.50%, 灰分质量分数为 0.86%, 水

含量为 8.4%，氮的质量分数为 0.99%。各项理化指标均符合国家有关要求。

#### 2.4 不溶性壳聚糖装柱吸附脱色及澄清工艺的连续操作试验

取 10.0 g 不溶性壳聚糖，先用蒸馏水浸泡约 10 min，再用果汁浸泡 10 min。均匀装入长 40.0 cm，直径 2.6 cm 的吸附柱中，使其中没有气泡，装柱体积平均为 164.8 cm<sup>3</sup>。使苹果汁从距离吸附柱上端约 1 m 的下口瓶中流经吸附柱，用部分收集器连续取样。

用经不同再生次数的不溶性壳聚糖对苹果汁进行吸附处理，收集 100 min 内流出的苹果汁，测定其色值和透光度。结果见表 3。由表 3 可见，果汁通过柱子后其色值平均下降了约 45%，透光度平均提高了 4.6%；果汁的色值和透光度完全符合国际贸易标准的要求（色值 0.35，透光度 95%）。结果还显示，不溶性壳聚糖经过 10 次的再生和重复使用，其对褐色物质和浑浊物质的吸附能力均没有下降，而且各个批次处理效果非常接近，显示出良好的再生性能。

表 3 再生不溶性壳聚糖对苹果汁色值和透光度的影响

处理批次	色值 ( $A_{420}$ )		透光度 ( $T_{610}$ )/%	
	处理前	处理后	处理前	处理后
新壳聚糖	0.534	0.227	91.5	96.5
再生 1	0.587	0.233	91.3	96.7
再生 2	0.575	0.240	91.3	95.8
再生 3	0.565	0.288	91.7	95.3
再生 4	0.569	0.243	91.8	96.6
再生 5	0.560	0.278	91.7	95.8
再生 6	0.563	0.265	91.3	95.8
再生 7	0.568	0.320	91.7	95.7
再生 8	0.565	0.323	91.3	95.5
再生 9	0.572	0.304	91.5	95.4
再生 10	0.570	0.313	91.4	95.4

### 3 结 论

1) 不溶性壳聚糖的最佳制备工艺条件为，进行脱乙酰处理时，所采用的 NaOH 的质量分数为 35%，处理温度 50℃，时间 6 h。

2) 制备的不溶性壳聚糖具有很好的吸附和再生性能，可以多次再生使用，且具有良好的机械强度，适合于做果汁脱色和澄清的吸附材料。

#### 参 考 文 献

- 1 孙加龙 壳聚糖制备工艺探讨. 大连轻工业学院学报, 2000(1): 1~ 3
- 2 周汝忠, 李怀录 甲壳质乙酰基脱除规律的研究 石油大学学报, 1995(6): 93~ 96
- 3 曾名勇 关于壳聚糖制备条件的研究 水产科学, 1992(10): 9~ 13
- 4 邓 勇, 修 宇 苹果汁澄清方法的比较研究 食品工业科技, 1994(5): 27~ 31
- 5 邓 勇, 章 融 苹果汁复合澄清法和壳聚糖澄清法的优化研究 中国食品学报, 1999(2): 46~ 51