

化学法制取 JA 澄清剂的研究

吴惠芳¹, 邹锁柱², 陈 雪²

(1. 贵州大学化工学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州省轻工研究所, 贵州 贵阳 550002)

摘 要: 对以甲壳质化学法制取 JA 澄清剂的技术条件进行了优选。最适技术参数为: NaOH 浓度 50 %、反应温度 80 ℃、反应时间 10 h。JA 澄清剂脱乙酰度 $\geq 85\%$ 、粘度 $\leq 180 \text{ mpa}\cdot\text{s}$ 。产品收得率 $\geq 68\%$ 。

关键词: 饮料酒; JA 澄清剂; 化学法; 甲壳质

中图分类号: TQ425; TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1001- 9286(2007) 04- 0043- 03

Study on the Preparation of JA Clarifier by Chemical Methods

WU Hui-fang¹, ZOU Suo-zhu² and CHEN Xue²

(1. Chemical Engineering College of Guizhou University, Guiyang 550003; 2. Guizhou Provincial Light Industry Scientific Research Institute, Guiyang, Guizhou 550002, China)

Abstract: The technical conditions of JA clarifier preparation by chitin chemical methods were optimized and the optimum technical parameters were summed up as follows: 50 % NaOH concentration, reaction temperature at 80 ℃, and reaction time for 10 h. The deacetylation degree and the sticky degree of the produced JA clarifier were equal to or more than 85 % and equal to or less than 180 mpa·s. The yield was equal to or more than 68 %. (Tran. by YUE Yang)

Key words: alcoholic beverage; JA clarifier; chemical methods; chitin

JA 澄清剂是以甲壳质为原料, 在一定条件下经脱乙酰化水解精制成的一种可溶性甲壳质即壳聚糖(Chitosan)。甲壳质(Chitin)又名明角壳蛋白, 学名为 2- 乙酰氨基 β -1,4 葡萄糖, 是一种呈白色或微黄色固体, 不溶于稀酸、稀碱和有机溶剂^[1]。甲壳质是虾、蟹等甲壳动物的壳和菌类(地衣)等细胞壁的主要组成成分。据估计, 地球上生存的甲壳类生物可产甲壳质数十亿吨, 仅次于纤维素的存有量。这是一种取之不尽的自然生物资源。国外如日本、美国、意大利等国都已建成加工厂, 从虾、蟹壳提取甲壳质及其经改性后制成各种衍生物产品。我国沿海地区近年来已开始进行小规模加工, 但所制备的产品质量性能差异很大。

甲壳质的提取方法为: 虾、蟹壳 $\rightarrow$ 洗净 $\rightarrow$ 酸浸脱钙 $\rightarrow$ 碱浸除蛋白 $\rightarrow$ 漂白氧化除杂质 $\rightarrow$ 水洗 $\rightarrow$ 干燥 $\rightarrow$ 甲壳质。

由于甲壳质呈晶体结构, 难溶于溶剂, 进行化学反应困难, 使其应用性受到很大限制。当甲壳质经浓碱热处理, 其分子的乙酰基部分逐步水解, 直至全部脱去。生成脱乙酰甲壳质, 即 JA 澄清剂。该产品由于分子中存有

绝大多数游离胺基, 不仅能在稀酸中溶解, 而且将进一步改性后能显示出许多独特、潜在的新用途。

本项目制取的 JA 澄清剂主要用作果汁饮料酒及废水处理的絮凝澄清剂, 要求其生产成本低廉、使用量少、溶解度好、絮凝澄清效果显著。本文重点研究了甲壳质在脱乙酰化水解反应中碱液浓度、反应温度、反应时间等不同条件下对产品性能质量的影响, 并通过正交试验来确定最佳反应条件。

1 材料与方法

1.1 材料

甲壳质: 从浙江产地购买, 粒度约 20 目。

1.2 方法

1.2.1 工艺流程

甲壳质 $\rightarrow$ 浓碱水解 $\rightarrow$ 中和 $\rightarrow$ 漂洗 $\rightarrow$ 脱水 $\rightarrow$ 干燥 $\rightarrow$ 粉碎 $\rightarrow$ 检测 $\rightarrow$ JA 澄清剂

1.2.2 JA 澄清剂(可溶性甲壳质)的脱乙酰度测定

采用碱量法, 见产品企业标准。

1.2.3 JA 澄清剂粘度的测定

基金项目: 贵州省优秀科技人才省长专项基金项目(2001-6-37)。

收稿日期: 2007- 01- 15

作者简介: 吴惠芳(1949-), 女, 上海人, 大学, 副教授, 长期从事教学和科研工作。

将产品以 0.1 %浓度溶解于 1 %醋酸溶液中, 搅拌溶解后, 取滤液在 20 $\pm$ 1 用奥氏粘度管测量该液在管中的流动时间 t , 以蒸馏水流动时间 t_{H_2O} 表示 JA 澄清剂的相对粘度。

1.2.4 甲壳质的脱乙酰化反应

本反应设计了 3 种因子: 碱浓度、反应温度和反应时间。每个因子选择 3 个条件(详见表 1), 采用正交试验表 $L_9(3^4)$ 作反应的优选试验。取一定量的甲壳质置于器皿中, 加入不同浓度的 NaOH 溶液, 待试样浸湿后, 在不同的温度下, 反应不同时间, 反应完毕后, 将反应物用水洗至中性。经离心机脱水后干燥, 即得到无色无味的细片状固体。每次反应都分别测定产品的脱乙酰度和相对粘度。经比较选出 3 种因子的最佳条件。

表 1 甲壳质脱乙酰反应的试验因子和条件

序号	试验因子		
	A 碱浓度(%)	B 反应温度(°C)	C 反应时间(h)
1	40	60	5
2	50	80	10
3	60	100	15

1.2.5 JA 澄清剂絮凝澄清果汁的处理方法

取一定量的在不同条件下制取的脱乙酰甲壳质干品, 放于锥形瓶中, 加入 100 倍浓度为 2 %的稀醋酸, 充分搅动数分钟, 记下各瓶的溶解时间, 并用滤布将酸不溶物滤出后干燥称重。取定量的未经处理的混浊果汁, 置于比色管中, 分别加入上述已溶解好的各种脱乙酰甲壳质溶液, 边加边摇动比色管, 见管内开始形成絮状即停止添加, 记下 JA 澄清剂溶液的添加量。让其静置澄清 8 h 后, 在 721 型分光光度计上测定透光率 T%值。

1.2.6 果汁澄清度的测定

采用 721 型分光光度计, 以 660 nm 处的透光率 T%值表示。

2 结果与分析

2.1 甲壳质乙酰化反应正交试验结果 见表 2

从表 2 可看出, 选用的 3 种反应条件因子对甲壳质脱乙酰影响程度的排列顺序为: 碱浓度 > 反应温度 > 反应时间。而对反应物相对粘度影响程度的排列顺序为: 碱浓度 > 反应温度 > 反应时间。脱乙酰度越高, 其相对粘度越低。

从表 2 还可看出, 碱液浓度越高, 脱乙酰度越大, 产品相对粘度降低速度越快。但碱浓度达 50 %以后, 反应速度增加缓慢; 温度升高使脱乙酰度反应加快, 且反应物的相对粘度下降较快; 反应时间增长, 脱乙酰度增加, 反应物的粘度也逐步下降, 在反应开始到 10 h 前, 脱乙酰度增快, 10 h 之后, 随着反应的进行, 脱乙酰度增加减

表 2 甲壳质脱乙酰化反应正交试验

序号	试验因子				
	碱浓度(%)	反应温度(°C)	反应时间(h)	脱乙酰度(%)	粘度(mpa·s)
1	1(40)	1(60)	3(15)	70	275
2	2(50)	1(60)	1(5)	74	215
3	3(60)	1(60)	2(10)	80	205
4	1(40)	2(80)	2(10)	73	240
5	2(50)	2(80)	3(15)	82	185
6	3(60)	2(80)	1(5)	80	208
7	1(40)	3(100)	1(5)	73	241
8	2(50)	3(100)	2(10)	84	158
9	3(60)	3(100)	3(15)	85	150
脱乙酰度	K_1	216	224	227	
	K_2	240	235	237	
	K_3	245	242	237	
	R	2P	18	10	
相对粘度	K_1	756	695	664	
	K_2	558	633	603	
	K_3	563	549	610	
	R	198	146	61	

慢, 产品得率开始下降。

2.2 JA 澄清剂的溶解度及澄清果汁试验结果 见表 3

表 3 JA 澄清剂溶解度及澄清果汁试验结果*

脱乙酰度(%)	在 1%乙酸中溶解时间(h)	酸不溶物(%)	澄清果汁 JA 澄清剂用量(%)	果汁透光率 T 值(%)
60	30	12.5	0.8	65
70	12	3.2	0.4	75
80	3	1.2	0.2	92
85	1.5	0.7	0.15	98

*: 以刺梨汁作澄清试验, 静置澄清时间为 4h 左右。

从表 3 可明显看出, 脱乙酰度高的 JA 澄清剂, 在 1 %浓度的乙酸中的溶解度好, 澄清果汁时其添加量也少, 澄清速度和效果也好。同时, 可明显看出脱乙酰度高的甲壳质, 在 1 %浓度乙酸中的溶解度好, 澄清果汁时其添加量也少, 澄清速度和效果也好。

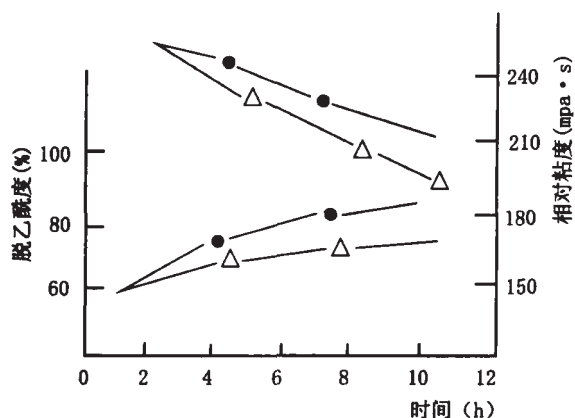
2.3 不同处理方法对 JA 澄清剂脱乙酰度和粘度的影响 见图 1)

图 1 表明, 一次性长时间连续反应使其粘度降低快, 而脱乙酰度增加缓慢; 若分次重复间断反应, 则其粘度下降减少, 而脱乙酰度增加幅度变大。

2.4 反应时间对产品脱乙酰度、粘度和收得率的影响

脱乙酰度、粘度和收得率是产品的主要技术经济指标, 三者之间互相影响和制约, 结果见表 4 和图 2。

表 4、图 2 表明, 在碱液浓度、反应温度固定条件下, 随着反应时间的变化, 其脱乙酰度、粘度和产品收得率的结果不一样。脱乙酰度、粘度和收得率是产品的主要技术经济指标, 三者之间互相影响和制约。



说明:图中△-△表示一次性反应48h;●-●表示重复间断反应,每次16h。NaOH浓度50%;反应温度80℃。
图1 不同处理方法对JA澄清剂脱乙酰度和粘度的影响

表4 反应时间对脱乙酰度、粘度和产品收得率的影响

反应时间(h)	脱乙酰度(%)	粘度(mpa·s)	产品得率(%)
1	25.0	280	19.8
2	52.3	255	31.2
3	76.5	215	42.5
4	85.2	185	56.2
5	85.6	168	55.8
6	85.6	155	55.0

2.5 讨论

上述实验结果显示,甲壳质脱乙酰化反应需要在40%以上的NaOH溶液中进行。碱浓度越高,反应越易进行,但碱浓度超过50%以后,甲壳质的脱乙酰度增加不大。若提高反应温度,可使反应速度加快。在一定的碱浓度和一定的温度条件下,在初期脱乙酰化反应明显,而当脱乙酰度达到80%左右时,随着反应时间的延长,脱乙酰度提高缓慢。从实验结果可知,碱浓度越高,反应时间越长,则可溶性甲壳质的相对粘度降低明显;反应

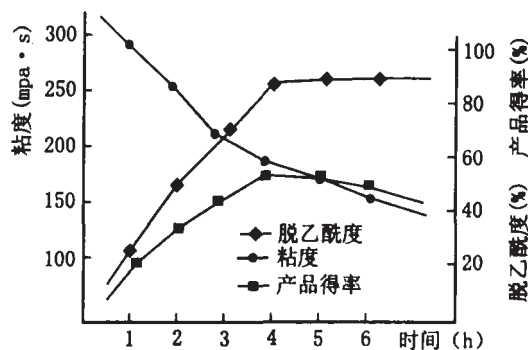


图2 脱乙酰度、粘度和产品收得率变化

温度增高,相对粘度降低变快。随着反应进行,脱乙酰度越高,其相对粘度越小,这说明分子主链发生了降解。

3 结论

制备具有一定性能的脱乙酰甲壳质,必须选择最佳反应条件。本项目制取的产品主要用作絮凝澄清剂,要求其使用量少,在稀酸中溶解速度快,絮凝澄清效果好。为使产品具有上述特有性能,要求甲壳质的脱乙酰度达到80%以上,粘度 $\leq 180 \text{ mpa}\cdot\text{s}$ 。选定的最佳反应条件为:碱浓度为50%,反应温度100℃,反应时间10h,产品得率 $>68\%$,比国内工厂性生产提高5%左右。几年来,按我们制订的企业标准要求定点代加工的JA澄清剂,经在省内外广泛使用,证明我们选择的反应条件是行之有效的。

参考文献:

- [1] 邹锁柱, 吴惠芳, 陈雪. 酶法制取JA澄清剂的研究[J]. 酿酒科技 2006, (3): 38-39.
- [2] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [3] Q/QK01-1996, JA澄清剂企业标准[S].

茅台老总乔洪荣获 2006 年中国糖酒业十大年度人物

本刊讯: 由中国副食流通协会、全国糖酒商品交易会办公室、中国商报社主办, 重庆市 2007 年春季全国糖酒商品交易会会务领导小组承办的“2007 年中国糖酒业年度峰会”于 2007 年 3 月 21 日下午在重庆市国际会议展览中心开幕。贵州茅台酒股份有限公司总经理乔洪荣获 2006 年中国糖酒业十大年度人物, 商务部、中国商业联合会官员现场颁奖。

同时获得此荣誉的还有五粮液副总经理刘中国、四川水井坊董事长杨肇基、重庆诗仙太白董事长朱治平、福建吉马林建国、绍兴咸亨酒业董事长张尚明、济南趵突泉酿酒公司邢介平、内蒙古伊利股份有限公司董事长潘刚、杭州娃哈哈董事长宗庆后、华洋集团(金六福企业)董事长吴向东。

据主办单位介绍, 本次活动的举行, 旨在积极培育中国糖酒业领袖企业与品牌, 促进糖酒业及相关产业的全面发展, 创新糖酒业营销管理模式, 更好地迎接未来挑战。

此次年度峰会邀请了糖酒会主办单位与承办城市领导、国家有关部委领导、协会领导及行业专家、获奖企业领导及代表、副食品行业经销商代表、相关新闻媒体代表等约 1000 余人出席。

大会还同时举行了“2006 年中国糖酒业年度企业”和“2006 年中国糖酒业百佳畅销品牌”颁奖典礼。(江源)