

文章编号:1673-1689(2008)02-0052-03

# 地产龙虾壳提取甲壳素及其废水的综合利用

项东升, 李红梅

(盐城纺织职业技术学院 化学工程系, 江苏 盐城 224005)

**摘 要:** 研究探讨地产龙虾壳甲壳素的提取方法, 采用脱蛋白质、除钙、脱色等方法提取甲壳素, 并探讨了生产过程中废水的处理。结果显示废水中和后, 蛋白质、脂肪、无机盐等可以不经处理, 直接用于动物饲料造粒。

**关键词:** 龙虾壳; 甲壳素; 制备方法; 废水处理

**中图分类号:** X 703

**文献标识码:** A

## Purification of Chitin from Local Lobster Shell and Comprehensive Utilization of the Waste Water

XIANG Dong-sheng, LI Hong-mei

(Department of Chemistry Engineering, Yancheng Textile Vocational Technology, Yancheng 224005, China)

**Abstract:** The manuscript investigated the purification of chitin from local lobster shell. After remove the protein, calcium content and decolorization, the chitin was successfully purified. Moreover, the waste water during the process was also investigated. The result showed that the waste water can be directly applied as animal food after neutralization.

**Key words:** Lobster shell; Chitin; preparing method; wastewater treatment

盐城是全国水产品加工示范基地, 现已成为全国最大的龙虾出口基地, 加工出口总量占全国的 40%, 每年产生的龙虾甲壳废物约有 3 000 多吨, 其中甲壳素占龙虾壳质量分数 10%~20% 左右<sup>[1]</sup>。现有的提取甲壳素工艺大多数规模小, 间隙式生产, 酸碱使用量大, 加工工艺落后, 技术含量低, 环境污染严重, 经济效益一般<sup>[2-6]</sup>。作者对从龙虾壳中提取甲壳素的工艺进行了改进优化, 对甲壳素提取过程中产生的废液处理做了有益的尝试, 取得了较好的经济和环境效益。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

质量分数 96% 的氢氧化钠: 宜兴市第二化工试剂厂产品; 体积分数 99.7% 的乙醇: 莱阳市双双化工有限公司产品; 质量分数 36%~38% 的工业级盐酸: 宜兴市第二化工厂产品。

### 1.2 实验仪器

JPT-2 架盘天平: 江苏常熟衡器厂生产; 202-1 型电热恒温干燥箱 (电压 220V): 上海浦东荣丰科学仪器有限公司联欣科学仪器厂生产; 电炉 (电压

收稿日期: 2007-04-10.

基金项目: 江苏省青蓝工程资助项目 (2007.2).

作者简介: 项东升 (1968-), 男, 江苏盐城人, 副教授, 工学硕士, 主要从事应用化学的研究. Email: ycxds@163.com

220 V, 功率 1 000 W); 兴化市美月电热元件厂生产。

### 1.3 实验原料

盐城地产的龙虾虾壳。

### 1.4 甲壳素的提取工艺

甲壳素的提取方法归纳起来为“四脱”, 一是脱除节肢动物的蛋白质, 二是脱除脂肪, 三是脱除无机盐, 四是脱除色素。提取方法的差异在于“四脱”的先后次序和工艺条件。

**1.4.1 龙虾壳预处理** 将龙虾壳头和虾壳用清水清洗干净, 放入螺旋压榨机中, 加 5 MPa 压榨, 去除虾壳中大部分水、蛋白质、脂肪等, 得压榨龙虾壳, 压榨液收集待用。通过预处理后, 与目前工艺比, 可以大大减少酸碱的用量。

**1.4.2 工艺一** 称取压榨龙虾壳 20 g, 在室温下浸泡于 1.0 mol/L 的工业盐酸 18 h, 然后过滤洗涤至中性; 在室温下浸泡于 2.5 mol/L 的工业氢氧化钠中 18 h, 然后过滤, 洗涤至中性; 再浸泡于 2.5 mol/L 的工业氢氧化钠中 18 h, 再以盐酸溶液一样的用量浸泡 18 h, 过滤, 用水漂洗至中性, 105 °C 烘箱恒温干燥 4 h, 日光晾晒 1 d 得白色固体。如图 1 所示。

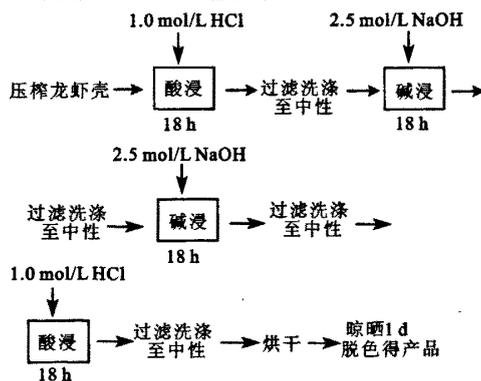


图 1 甲壳素提取工艺一的流程

Fig. 1 The flow chart of the process

**1.4.3 工艺二** 称取压榨龙虾壳 20 g, 加入到 1:2(体积比)的盐酸溶液中浸泡、翻捣, 约 24 h 后, 水洗至中性。将浸酸后的龙虾壳浸泡于质量分数 5% 的氢氧化钠溶液中, 边搅边煮沸约 1 h, 冷却水洗至中性。再次浸酸, 将经上述处理后的软壳置于 1:1(体积比)的盐酸溶液中浸泡翻捣, 约 24 h 后水洗至中性, 烘干后即得白色片状固体甲壳素。如图 2 所示。

**1.4.4 工艺三** 称取压榨龙虾壳 20 g, 放入质量分数 15% 的氢氧化钠溶液中煮沸 2 h, 用清水洗多次至中性。放入体积分数 12% 的 HCl 溶液中浸泡脱钙, 直到溶液中无气泡产生后, 再继续浸泡 1 h, 水洗至中性, 干燥, 产品色度较高, 需脱色处理。如

图 3 所示。

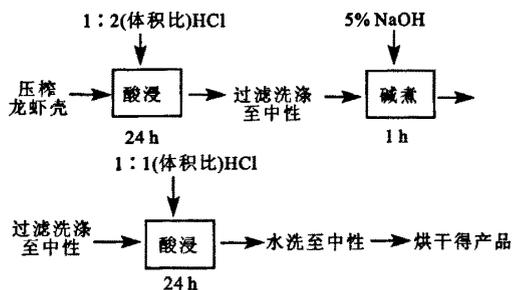


图 2 甲壳素提取工艺二的流程

Fig. 2 The flow chart of the process 2

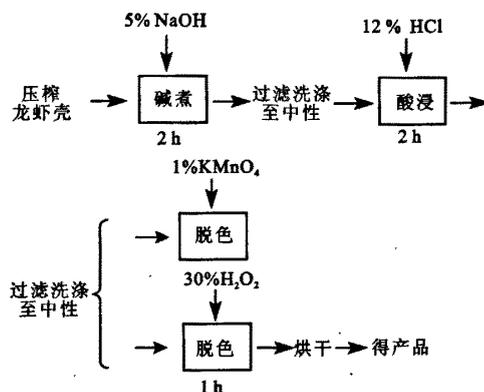


图 3 甲壳素提取工艺三的流程

Fig. 3 The flow chart of the process 3

## 2 结果与讨论

### 2.1 3 种提取工艺的比较

从表 1 可见, 工艺三甲壳素得率最高, 处理时间最短且产生的废水量也少, 虽产品带淡红色, 可以进行简单的脱色处理, 得到白色片状固体。

### 2.2 甲壳素脱色处理的比较

工艺三中甲壳素采用  $\text{KMnO}_4$  和质量分数 30% 的过氧化氢进行脱色处理。结果如下:

1) 将脱钙后的虾壳称取 1 g 浸泡于质量分数 1% 的  $\text{KMnO}_4$  溶液中, 由于溶液颜色较深, 不容易观察脱色效果; 而且它的氧化性较强, 不易把握脱色时间, 浸泡 1 h 后, 虾壳暗褐色, 可能脱色不完全或产生了焦化, 脱色效果较差。

2) 将脱钙后的虾壳, 称取 1 g 浸于质量分数 30% 的过氧化氢中浸泡 1 h, 虾壳颜色渐变浅黄, 逐步完全脱色, 经水洗, 干燥得到甲壳素产品。

与用  $\text{KMnO}_4$  进行脱色处理比较, 用质量分数 30% 的过氧化氢进行脱色处理较容易控制工艺条件, 同时所需时间较短, 脱色效果较好。

表1 不同提取工艺对甲壳素产品得率和性状的影响

Tab. 1 The effect of the different process on the chitin

工艺	压榨龙虾壳 质量/g	酸(HCl) 质量/g	碱(NaOH) 质量/g	废液 总量/L	处理 时间/h	得率/ %	产品性状
1	20	30	25	2.0	72	9	白色片状固体
2	20	20	10	1.5	49	11	淡黄色片状固体
3	20	9	5	0.5	9	15	淡红色片状固体

### 2.3 效益分析

从表2的数据看,提取甲壳素经济性最好的是工艺三,以工艺三进行效益核算。

表2 龙虾壳生产甲壳素效益分析

Tab. 2 The economic analysis of the chitin production process

品名	价格/ (元/t)	数量/ t	价值/ 万元
压榨龙虾壳	1 500	6.8	1.020
工业盐酸(30%)消耗	450	3.2	0.144
工业烧碱消耗	3 000	1.7	0.51
水消耗	2.4	45	0.011
动力消耗			0.20
消耗小计			1.885
甲壳素产品	40 000	1	4
利润			2.115

从表2可以看出,每生产1 t甲壳素,可产生效益2.115万元。

### 2.4 废水处理

从表1可以看出,制取1 t的甲壳素,至少会产生50 t左右废水。废水中含有大量的蛋白质、脂

肪、离子钙、无机盐等。如不经处理,直接排放,会产生较大的环境污染。废水合并中和后,在电解质的作用下,沉淀固形物,上层清液可再次用于配制盐酸溶液;分离的固形物与压榨液合并,烘烤处理,与其他饲料添加剂复配,直接用于陆地动物饲料的造粒<sup>[7-8]</sup>,化解因有机废水排放引起的环境污染问题。

## 3 结语

龙虾壳是水产品加工的废弃物,同时又是一种动物性再生资源。如果作废弃物处理,既是一种浪费,也会产生环境污染。通过对龙虾壳的预处理,减少提取甲壳素过程酸碱的用量;选择最佳工艺,提高经济效益;压榨液和废水中的蛋白质、脂肪、离子钙等用于陆地动物饲料,减少提取甲壳素对环境的影响。地产龙虾壳提取甲壳素及其废水的综合利用,对充分利用本地龙虾壳资源,具有显著的经济效益和良好的推广前景。

## 参考文献(References):

- [1] 海鹰. 盐城成惟一地市级水产品加工示范基地[N]. 江南日报,2006-02-18(10).
- [2] 郑铁生,辛淮生,卞爱民. 地产龙虾壳甲壳素的提取和壳聚糖的制备[J]. 时珍国医国药,2005,(12):1208-1209.  
ZHENG Tie-sheng, XIN Huai-sheng, BIAN Ai-min. Abstraction and Preparation of Chitin and Chitosan from local lobster shell[J]. *Lishizhen Medicine And Materia Medica Research*, 2005,(12):1208-1209. (in Chinese)
- [3] 张立彦,曾庆孝,林珣,等. 微波对甲壳素脱乙酰反应的影响[J]. 无锡轻工大学学报(食品与生物技术学报),2002,21(1):15-19.  
ZHANG Li-yan, CENG Qing-xiao, LIN Xun, et al. Study of mechanism of deacetylation of chitin accelerated by microwave[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2002,21(1): 15-19. (in Chinese)
- [4] 詹永乐,黄春芳,陈复生,家蚕蛹皮制取壳聚糖的最佳工艺条件[J]. 化学通报,2001,(7):450-453.  
ZHAN Yong-le, HUANG Chun-fang, CHEN Fu-sheng. The Optimum Condition for Producing Chitosan from Pupa Skin of Silkworm Bombyx Moril L[J]. *Chemistry*, 2001,(7): 450-453. (in Chinese)
- [5] 罗梦良,钱名全. 虾仁加工废弃的头、壳的综合利用[J]. 淡水渔业,2003(6):59-60.  
LUO Meng-liang, QIAN Ming-quan. Utilization of the discarded heads and shells in shrimp product processing[J]. *Freshwater Fisheries*, 2003,(6): 59-60. (in Chinese)
- [6] 夏文水. 酶法改性壳聚糖的研究进展[J]. 无锡轻工大学学报(食品与生物技术学报),2001,20(5):550-554.  
XIA Wen-shui. Advances in Enzymatic Modification of Chitosan[J]. *Journal of Wuxi University of Light Industry(Journal of Food Science and Biotechnology)*, 2001,20(5): 550-554. (in Chinese)
- [7] 李爱杰. 水产动物营养与饲料[M]. 北京:中国农业出版社,1996.
- [8] 刘德芳. 配合饲料学[M]. 北京:中国农业大学出版社,1998.

(责任编辑:杨萌,秦和平)