



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102532255 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201010586857. 8

(22) 申请日 2010. 12. 14

(73) 专利权人 大连工业大学

地址 116034 辽宁省大连市甘井子区轻工苑
1 号

(72) 发明人 朱蓓薇 马伟 董秀萍 王刃

程子洪 吴志敏 辛丘岩

(74) 专利代理机构 大连智慧专利事务所 21215

代理人 刘琦

(51) Int. Cl.

C07K 1/24(2006. 01)

C02F 9/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101690538 A, 2010. 04. 07, 全文.

耿冠男等. 干制水产品中氟含量的测定与评价. 《湖南农业科学》. 2010, (第 5 期), 108-110.

李红艳等. 载铁离子树脂脱除南极磷虾酶解液中氟的研究. 《2010 年中国水产学会学术年会论文摘要集》. 2010, 304.

审查员 宋梦

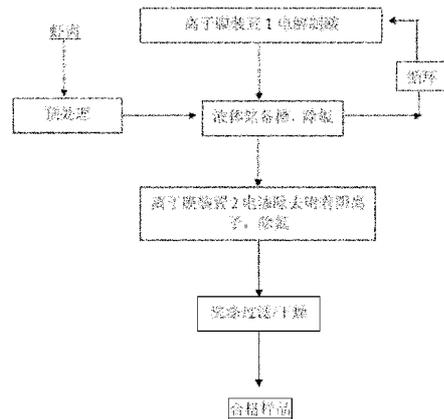
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法

(57) 摘要

本发明公开一种南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,步骤为:利用阳膜电解槽制备酸性溶液,取阳极液;将粉状南极磷虾虾肉置于阳极液中,搅拌条件下浸提;固液分离后将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中电解;固液分离后,将固体移入阴离子膜电解槽的阴极池中电渗;再次固液分离后,对固体洗涤抽滤,即得低氟虾肉蛋白。本发明充分利用磷虾蛋白、虾壳等物质获得低氟虾蛋白制品,采用离子膜电解进行初步除氟,再通过电渗去除附着其他阴离子和氟离子,制得低氟虾肉。本发明方法流程简单,不添加无害化学试剂,具有加工成本低、加工效率高、加工工艺环保等优点。



1. 一种南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - S1、利用阳膜电解槽制备1~1.5mol/L的酸性溶液,取阳极液;
 - S2、将粉状南极磷虾虾肉置于所述阳极液中,固液质量比为1:20~120,在搅拌条件下浸提0.5~1.5小时;
 - S3、固液分离后将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中,阳极液使用1%~5%的盐溶液;在电压5~12V的条件下电解1~2小时;
 - S4、固液分离后取固体整体重复步骤S3;
 - S5、固液分离后,将固体移入阴离子膜电解槽的阴极池中,将静置后的虾肉固体和净水按固液重量比为1:20~120;在电压5~15V条件下电渗,直至pH值达到6.5~7.5;
 - S6、固液分离后,对固体洗涤抽滤,得低氟虾肉蛋白。
2. 根据权利要求1所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S1所述酸性溶液为硫酸或盐酸或硝酸。
3. 根据权利要求2所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S3所述盐溶液选用 Na_2SO_4 。
4. 根据权利要求3所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S2中,通过将虾肉清洗后于55℃干燥粉碎或者将冰冻的干虾粉碎获得20~40目的所述粉状南极磷虾虾肉。
5. 根据权利要求4所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S5中,在固液分离后,回收上清液,除氟后回收用作循环使用的液体。
6. 根据权利要求1-5任一所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S2中将所述粉状南极磷虾虾肉直接置于步骤S1中所述阳膜电解槽的阳极池中,或者将所述粉状南极磷虾虾肉投入装有步骤S1所述阳极液的储罐中,完成S2的操作。
7. 根据权利要求6所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S6抽滤后获得的低氟虾肉蛋白,经55℃干燥得粉状虾肉蛋白。
8. 根据权利要求7所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S3-S6中固液分离之前需静置处理。
9. 根据权利要求6所述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,其特征在于,步骤S3电解时加入1~1.5mol/L的酸性溶液。

一种南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及南极磷虾的加工方法,更具体的说,涉及利用电解和电渗处理南极磷虾的方法。

背景技术

[0002] 南极磷虾是生活在南大洋中的一种甲壳类浮游动物,个体不大,但是蕴藏量却十分惊人,约4~6亿吨。南极磷虾是高蛋白质的食物。据生物学家测定,南极磷虾肉中含蛋白质17.56%,脂肪2.11%,且含人体所必需的全部氨基酸。南极磷虾(*Euphausia superba*)资源丰富,据估计最高有数亿吨之巨,可捕量是世界现有渔业产量的一倍以上,具有巨大的开发和利用潜力。在世界海洋渔业资源普遍衰退的背景下,南极磷虾资源日益受到世界各国的广泛关注。因此,中国参与绝大部分南极磷虾资源开发是必然趋势。

[0003] 南极磷虾的富氟异常自发现以来(Soevik,1079),其原因一直是各国学者重点探讨的问题,虽经不少学者研究,但至今仍存较大疑义,结论尚不明确。近几年来,围绕这一问题,国内外学者多注重于氟在磷虾体内变化特征的研究,并由此探讨氟与南极磷虾生命过程中的某些内在联系。根据相关文献报到,氟在各整体磷虾中含量变化范围为1102~1432 $\mu\text{g/g}$,平均为1232 $\mu\text{g/g}$;在甲壳中的含量变化范围为3828~4278 $\mu\text{g/g}$,平均为4028 $\mu\text{g/g}$;在头胸和尾、足中的变化范围为2338~3028 $\mu\text{g/g}$,平均为2724 $\mu\text{g/g}$ 和2828 $\mu\text{g/g}$;肌肉中含量变化范围为178~285 $\mu\text{g/g}$,平均为226 $\mu\text{g/g}$ 。可见,南极磷虾中含氟量远远高于无害食品中含氟量($\leq 2\text{mg/kg}$)。

[0004] 目前,南极磷虾食用前的脱氟研究不多;国外公开专利仅有UK2240786,该文献利用的是一种电机的富集方法来降低氟的含量,主要采用的铝电极,通过铝的氧化并对氟的富集过程实现降低氟的含量,结果表明处理120分钟后,含氟可以达到15ppm,仍然高于GB2762-2005食品污染物氟限量标准要求:鱼类(淡水)应小于2.0mg/kg而且具有潜在的铝污染问题。国内专利CN101690538A一种低氟南极磷虾蛋白质基料的制备方法,利用碱性溶解蛋白,酸性条件下沉淀蛋白质,对蛋白质进行酸洗脱氟的方法,制得产品的水分为82~87%,氟含量低于2 $\mu\text{g/g}$ 湿基。这种方法仅得到了部分蛋白质的基料,得到的产品是湿料,回收率低,且氟没有回收。

发明内容

[0005] 本发明一种南极磷虾虾肉彻底脱氟的方法,旨在解决现有技术南极磷虾脱氟效果欠佳,最终获得的虾蛋白数量和质量均不令人满意的问题。本发明主要研究如何除去磷虾中大量的氟,降低南极磷虾中的含氟量,达到无害食品标准,本发明同时解决了脱氟后含氟废液的环保处理方法。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供一种南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,包括如下步骤:

[0007] Step 1、利用阳膜电解槽制备1~1.5mol/L的酸性溶液,取阳极液。

[0008] Step 2、将粉状南极磷虾虾肉置于所述阳极液中,固液质量比为1:20~120,在搅拌条件下浸提0.5~1.5小时。

[0009] Step 3、固液分离后将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中,阳极液使用1%~5%左右的盐溶液;在电压5~12V的条件下电解1~2小时。

[0010] Step 4、固液分离后取固体整体重复步骤S3。此处,整体重复是指——将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中,阳极液使用1%~5%左右的盐溶液;在电压5~12V的条件下电解1~2小时。

[0011] Step 5、固液分离后,将固体移入阴离子膜电解槽的阴极池中,将静置后的虾肉固体和净水按固液重量比为1:20~120;在电压5~15V条件下电渗,直至pH值达到6.5~7.5。

[0012] Step 6、固液分离后,对固体洗涤抽滤,得低氟虾肉蛋白。

[0013] 上述Step 1中,所用酸性溶液选用强酸,如硫酸、盐酸、硝酸任一种均可。而Step 3所用盐溶液选用电解可制酸的盐,且不发生其他化学反应如产生沉淀或有害气体,优选 Na_2SO_4 。

[0014] 此外,为了提高除氟效率和效果,在Step 2中,首先通过将虾肉清洗后在55°C干燥粉碎或者将冰冻的干虾粉碎,获得20~40目的粉状南极磷虾虾肉。

[0015] 而为了达到环保和降低成本之目的,上述Step 5中,在固液分离后回收上清液,可以对溶液中的氟集中处理,同时回收的液体可以再次循环利用。

[0016] 上述Step 2中,可直接将所述虾肉置于Step1中所述阳膜电解槽的阳极池中,或者将所述虾肉投入装有Step1所述阳极液的储罐中,完成Step 2的操作。

[0017] 为了便于保存、运输虾肉制品,在Step 6中,将抽滤后获得的低氟虾肉蛋白经55°C干燥得粉状虾肉蛋白。

[0018] 此外,所有步骤涉及固液分离操作时,在操作之前需静置处理。

[0019] 优选方式下,为了加快Step 3中的电解速率,在电解时,补充加入1~1.5mol/L的酸性溶液。

[0020] 针对上述南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白后剩余的废液,本发明还提供了一种的处理方法:首先,向废液中投入氯化钙,搅溶后再加入三氯化铝,混合均匀然后用氢氧化钠调pH至7~8;其中,所述氯化钙、三氯化铝和氟的摩尔比为0.8~1:2~2.5:1。其次,沉降15分钟后,进行砂滤。

[0021] 本发明属于食品领域,涉及离子膜电解和离子膜电渗析技术的利用。充分利用磷虾蛋白、虾壳等物质获得低氟虾蛋白制品。本发明采用离子膜电解进行初步除氟,再通过电渗去除附着其他阴离子和氟离子,制得低氟虾肉,具有流程简单,不添加无害化学试剂的特点。特别是阴、阳膜电解两室中的液体均可循环利用,降低了加工成本,加工效率也较高。同时本发明综合考虑了虾皮,氟的回收和废水处理问题,具有工艺环保的优点。

附图说明

[0022] 图1是本发明南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白方法一种实施方式的流程示意图;

[0023] 图2是本发明方法另一种实施方式的流程示意图。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细说明,但本发明并不局限于具体实施例。

[0025] 实施例1:将虾肉清洗后于50~60℃干燥或冰冻的干虾粉碎至20~40目粉状备用;将虾粉加入到阳膜电解槽的阳极池中或阳极液的储罐中,即制好的1~1.5mol/L左右的酸性溶液(如H₂SO₄),固液比为1:20~120,在搅拌条件下浸提0.5~1.5小时后静置。固液分离后将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中(1%~5%左右的盐溶液,如Na₂SO₄溶液),在电压5~12V的条件下电解1~2小时。而后固液分离,重复电解1~2小时。移出阳极液静置,回收上清液,(回收上清液一是可以循环利用,二是可以对溶液中的氟集中处理),将静置后的虾肉固体和净水按固液比为1:20~120加入阴离子膜电解槽的阴极池中进行电渗,电压为5~15V,调节阴极室pH为6.5~7.5时停止。移出阴极液静置弃去上清液,对虾粉洗涤抽滤,于55℃下干燥即得低氟虾肉蛋白。

[0026] 其中,酸性溶液包括无机酸、及无机废酸,优选硫酸或废硫酸。

[0027] 实施例2:如图1所示工艺流程将虾肉清洗后于55℃干燥粉碎呈20~40目粉状备用;将上述虾粉按固液比为1:100加入到阳膜电解槽的阳极室中,阳极液为1mol/L左右的酸(如H₂SO₄)(1~1.5mol/L即可),搅拌电解除氟后固液分离。将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中(1%~5%左右的盐溶液,如Na₂SO₄溶液),在电压5~12V的条件下电解1~2小时后,固液分离,重复电解1~2小时。移出阳极液静置,回收上清液,将静置后的虾肉固体和净水按固液比为1:100将固体加入阴离子膜电解槽的阴极室进行电渗,电压为10V,调节阴极室pH为6~7时停止,移出阴极液静置弃去上清液,对虾粉洗涤抽滤,于55℃下加热空气气氛下干燥即得低氟虾肉蛋白。

[0028] 对于含氟废液处理方法如下:先在废水中投加氯化钙,搅溶后再加入三氯化铝,混合均匀,然后用氢氧化钠调pH至7~8。沉降15min后砂滤,出水氟离子浓度为4mg/L,可以直接排放。氯化钙、三氯化铝和氟的摩尔比为(0.8~1):(2~2.5):1。

[0029] 实施例3:如图2所示工艺流程将虾肉清洗后于55℃干燥粉碎呈20~40目粉状备用;用制好的1mol/L左右的酸(如H₂SO₄),按固液比为1:100将虾粉在搅拌条件下浸提1小时后静置,

[0030] 固液分离后将固体移入膜电解槽的阳极室中(阳极液为3%左右的Na₂SO₄溶液),在电压10V的条件下电解1小时后,固液分离,重复电解1小时。

[0031] 移出阳极液静置,回收上清液,将静置后的虾肉固体和净水按固液比为1:100加入阴离子膜电解槽的阴极室进行电渗,电压为10V,调节阴极室pH为6~7时停止,移出阴极液静置弃去上清液,对虾粉洗涤抽滤,于55℃下加热空气气氛下干燥即得低氟虾肉蛋白。

[0032] 对于含氟废液处理方法如下:先在废水中投加氯化钙,搅溶后再加入三氯化铝,混合均匀,然后用氢氧化钠调pH至7~8。沉降15min后砂滤,出水氟离子浓度为4mg/L,可以直接排放。氯化钙、三氯化铝和氟的摩尔比为(0.8~1):(2~2.5):1。

[0033] 实施例4:南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,包括如下步骤:

[0034] 1、利用阳膜电解槽制备1mol/L的硫酸溶液,取阳极液;

[0035] 2、将粉状南极磷虾虾肉置于阳极液中,固液质量比为1:20,在搅拌条件下浸提0.5小时;

[0036] 3、固液分离后将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中,阳极液使用1%左右的硫

酸钠溶液;在电压5V的条件下电解1~2小时;

[0037] 4、固液分离后取固体整体重复步骤3;

[0038] 5、固液分离后,将固体移入阴离子膜电解槽的阴极池中,将静置后的虾肉固体和净水按固液重量比为1:20;在电压5V条件下电渗,直至pH值达到6.5;

[0039] 6、固液分离后,对固体洗涤抽滤,得低氟虾肉蛋白。

[0040] 实施例5:南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,包括如下步骤:

[0041] 1、利用阳膜电解槽制备1.5mol/L的硫酸溶液,取阳极液;

[0042] 2、将粉状南极磷虾虾肉置于阳极液中,固液质量比为1:120,在搅拌条件下浸提1.5小时;

[0043] 3、固液分离后将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中,阳极液使用5%的硫酸钠溶液;在电压12V的条件下电解2小时;

[0044] 4、固液分离后取固体整体重复步骤3;

[0045] 5、固液分离后,将固体移入阴离子膜电解槽的阴极池中,将静置后的虾肉固体和净水按固液重量比为1:120;在电压15V条件下电渗,直至pH值达到7.5;

[0046] 6、固液分离后,对固体洗涤抽滤,得低氟虾肉蛋白。

[0047] 实施例6:南极磷虾脱氟制备虾肉蛋白的方法,包括如下步骤:

[0048] 1、利用阳膜电解槽制备1.2mol/L的硫酸溶液,取阳极液;

[0049] 2、将粉状南极磷虾虾肉置于阳极液中,固液质量比为1:70,在搅拌条件下浸提1小时;

[0050] 3、固液分离后将固体移入阳离子膜电解槽的阳极室中,阳极液使用1%~5%左右的硫酸钠溶液;在电压8.5V的条件下电解1.5小时;

[0051] 4、固液分离后取固体整体重复步骤3;

[0052] 5、固液分离后,将固体移入阴离子膜电解槽的阴极池中,将静置后的虾肉固体和净水按固液重量比为1:70;在电压10V条件下电渗,直至pH值达到7;

[0053] 6、固液分离后,对固体洗涤抽滤,得低氟虾肉蛋白。

[0054] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

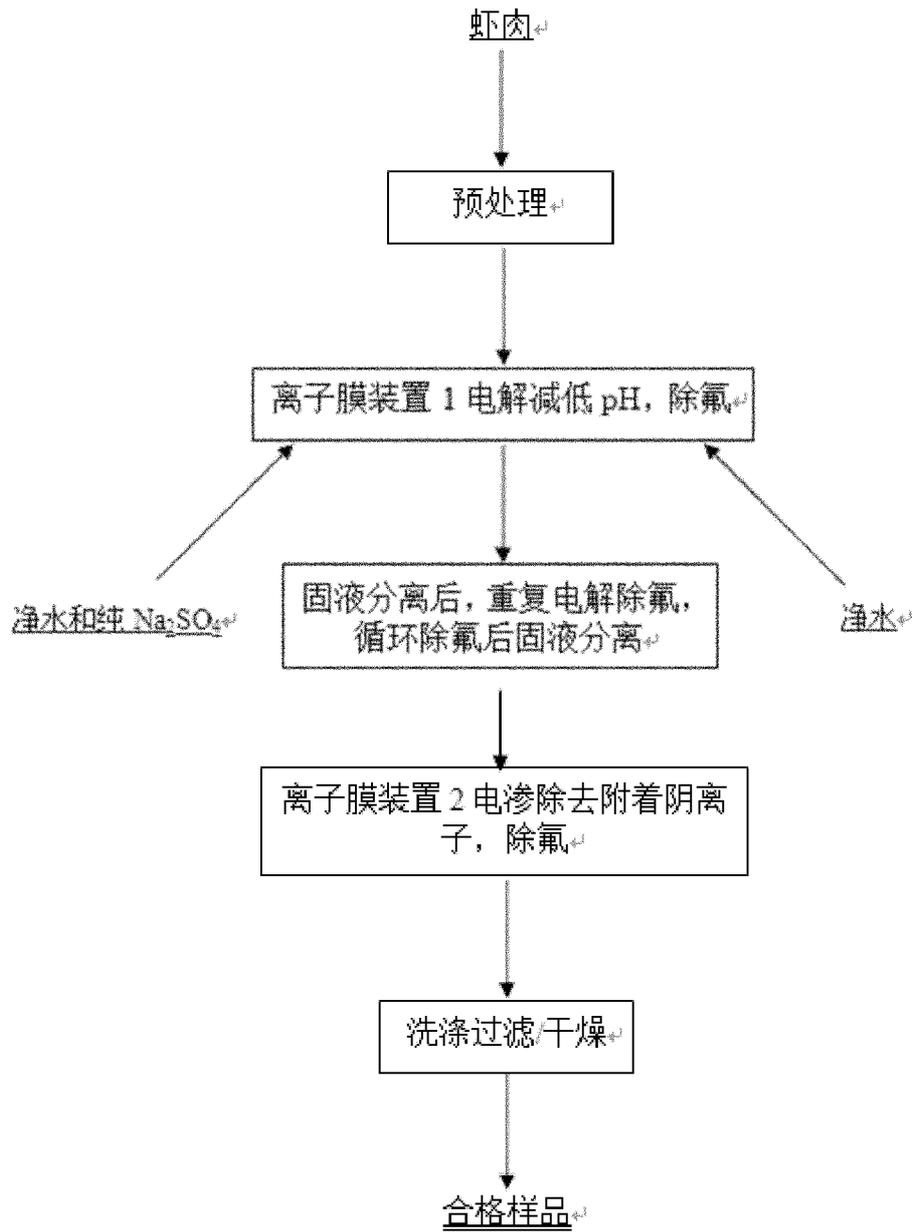


图1

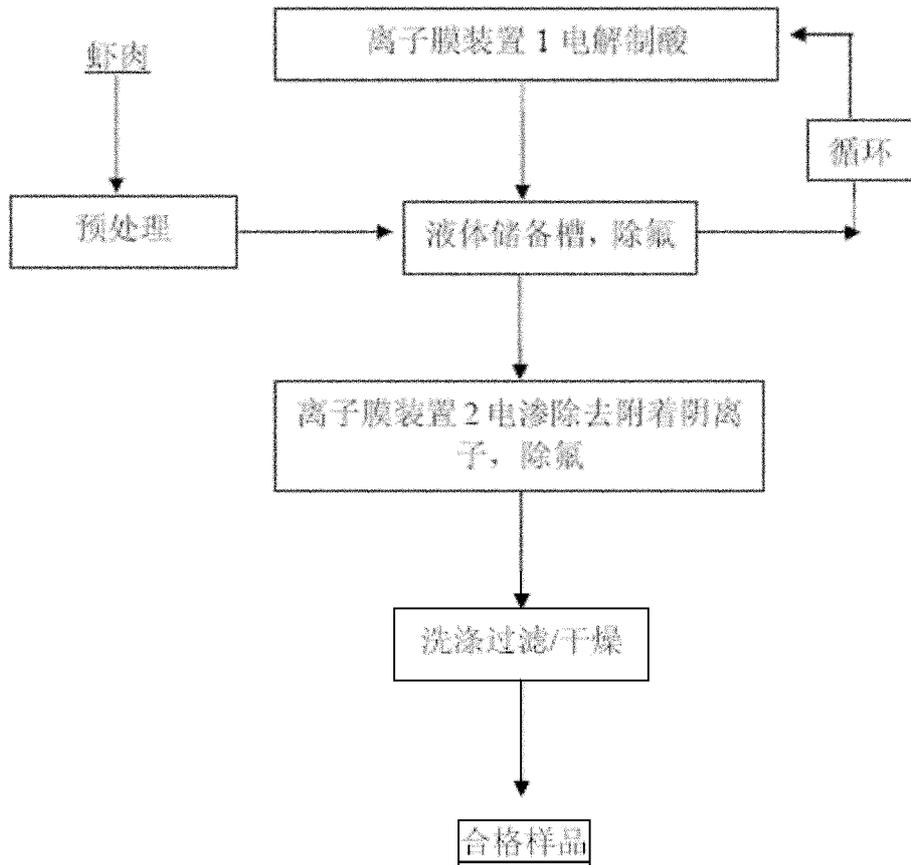


图2