

《实用技术专辑》·下·

蚕蛹综合利用



中国专利局文献中心发行科北京金桥专利事务所

前 言

蚕蛹占养蚕收获物的75—90%，开展综合利用是提高蚕业经济效益的新途径。蚕蛹一般含干物质25%左右，其中含蛋白质50%以上、脂肪30%、碳水化合物7%左右，以及其他物质。据报导100公斤蚕蛹粉所含脂肪相当于32公斤猪肉，或83公斤花生仁，或174公斤大豆所含的脂肪量；100公斤鲜蛹所含的蛋白质相当于85公斤瘦猪肉，96公斤鸡蛋，109公斤鲫鱼所含的蛋白质。蛹油可进一步制肥皂，生产“尼龙69”等。蛹蛋白可以作为高级食品和食品添加剂，蚕蛹可以制取环氧化蛹油酯，用来做塑料增塑剂，可以提取蛹酪素，做橡胶工业中的分散剂和稳定剂，还可以作为培养抗菌素等培养基的原料。我省是全国蚕丝的主要产区之一，蚕蛹资源的综合利用大有前途。

蚕蛹的综合利用

一、蚕蛹的营养价值

(一) 蚕蛹的各种营养成分分析(如表所示)

柞蚕蛹常规分析

单位: %

项 目	水分	干物质	干 物 质 中							备 注
			粗灰分	盐分	钙	磷	粗蛋白	粗脂肪	粗纤维	
缫 丝 蛹	72.90	27.10	3.73	0.18	0.098	0.59	57.13	28.60	5.21	来源西阳缫丝厂
鲜 蛹	74.95	25.05	4.03	0.30	0.077	0.69	55.01	26.63	3.97	

柞蚕蛹几种元素含量

项 目	钾 %	钠 %	镁 %	铁 %	铜 PPm	锰 PPm	锌 PPm	硒 PPm	备 注
缫 丝 蛹	1.138	0.033	0.341	0.017	17.07	9.10	150.01	0.145	
鲜 蛹	1.336	0.026	0.380	0.010	19.01	8.73	141.81	0.070	

柞蚕蛹微生素含量

单位: mg/Kg

项 目	B ₁	B ₂	C	胡萝卜素	A	E	备 注
缫 丝 蛹	0.40	62.75	0	7.12	15.6	33.45	VA单位为IU/g
鲜 蛹	1.05	63.92	0	3.28	7.5	53.42	

几种具有较高营养价值的蛋白质中8种必需氨基酸含量情况:(每100g干品中)。

	F A O 参考值	脱脂乳	花生	大豆	脱脂蛹
赖氨酸	4.20	8.60	3.00	6.80	6.55
色氨酸	1.40	1.50	1.10	1.40	1.51
苯丙氨酸	2.80	5.50	5.10	5.30	3.04
蛋氨酸	2.20	3.20	1.00	1.70	1.25
亮氨酸	4.80	11.00	6.70	8.00	4.48
异亮氨酸	2.20	7.50	4.60	6.00	3.12
缬氨酸	4.20	7.00	4.40	5.30	3.80
苏氨酸	2.80	4.70	2.60	3.90	2.50

(二) 蚕蛹的营养评价

从前面的分析结果可以看出：

1. 柞蚕缬丝蛹和鲜蛹水分和干物质含量与鸡蛋相仿，且其蛋白质含量高于鸡蛋，脂肪低于鸡蛋，是高蛋白低脂肪的理想营养源，特别是含钙、磷丰富，对婴幼儿骨骼和大脑的发育十分有利。又因其物理性质也与鸡蛋相似，完全可以经烹调加工制成各种菜肴，同时，还可以在经过一系列处理后，用做食品的强化剂，为食品工业提供新的蛋白源，增加食品的花色品种。

2. 蛹体富含人体需要的几种元素。其中

柞蚕蛹氨基酸含量

单位：mg/100mg

项 目	鲜 蛹 (1)	缬 丝 蛹	鲜 蛹 (2)	备 注
天门冬氨酸	4.56	4.79	4.76	分析仪器日立 835—50型 分析单位 北京市营养源 研究所
苏氨酸	2.34	2.38	2.43	
丝氨酸	2.12	2.35	2.36	
谷氨酸	5.65	5.30	5.30	
甘氨酸	1.92	2.08	2.03	
丙氨酸	2.31	2.85	3.11	
胱氨酸	1.06	0.62	0.63	
缬氨酸	3.29	2.88	2.78	
蛋氨酸	0.88	0.92	0.90	
异亮氨酸	3.09	3.41	3.06	
亮氨酸	3.51	3.36	3.30	
酪氨酸	3.33	3.60	3.50	
苯丙氨酸	2.73	2.73	2.66	
赖氨酸	2.77	3.35	3.41	
氨	0.98	0.92	0.76	
组氨酸	1.30	1.73	1.45	
精氨酸	3.04	2.47	2.57	
色氨酸	0.47	0.27	0.39	
脯氨酸	1.12	2.79	2.91	
总 和	47.47	48.44	48.31	

有钢筛板，使用时先在钢筛板上垫上滤布，关闭浸出罐，用蒸汽测试，无漏气之时方可投料。将烘干或晒干后的干蚕蛹自浸出罐的投料口投入罐内，作为溶剂的120°溶剂汽油自导管导入，以浸过蚕蛹表面为度，开启罐底部的间接蒸汽管对蚕蛹及汽油加温至45℃左右，开启浸出罐上搅拌机，保温搅拌45分钟后，将混合油泵入另一罐装有干的未被抽提过的蚕蛹的浸出罐，按上述同样方法操作后，将混合油放至蒸发罐（放混合油时应开启浸出罐上部的直接蒸汽管，借助蒸汽的压力将混合油压出放至蒸发罐），进入第二个阶段——蒸发。

留在浸出罐内的蚕蛹体内还留有120°汽油，需要回收，所以开启浸出罐下部的间接蒸汽管（盘香管）加热，使溶剂成蒸汽自罐顶的导管流出，流至冷凝器冷凝成液态汽油，溶剂回收完毕，开启出料口，取出脱脂蛹。

（2）蒸发：蒸发这一单元操作主要在蒸发罐内进行。蒸发罐与浸出罐相似，体积也相当，但直径要大于浸出罐。它常安装在浸出罐下方，可以让混合油凭借自身重力流入其中，罐内安装有多排蒸汽管，管间距离为上疏下密，最后一排为直接蒸汽管，混合

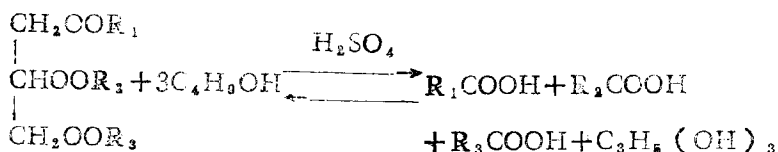
油导入蒸发罐后，开启蒸汽管加热，依混合油面的高低顺次关闭或开启相当的蒸汽管，使溶剂蒸发，当大量的溶剂蒸发后，剩下的蛹油中还存在有一定量的汽油，此时开启直接蒸汽管，导入直接蒸汽，将残余溶剂蒸发。溶剂蒸发完毕之后，开启下端出油管，放出蚕蛹油。

蒸发了的溶剂以气体状态由导管导入冷凝箱（冷凝箱为一只内有弯形金属管的铁箱，箱内通冷却水），气态溶剂与水蒸汽（来自蒸汽）被冷凝成液态流入油水分离器（油水分离器为一圆锥形容器），静置一定时间后，汽油和水分层，放出下层的下脚水，上层的汽油可泵入溶剂贮藏箱。经冷凝箱冷凝后可能有部分低沸物未被冷却成液体，仍以气态存在，它由导管输入到立式冷凝箱，进一步冷凝，冷凝后变成的液体导入溶剂箱，仍不能被冷凝的进入空气箱，排出屋外。

（三）蛹蚕油油脂的利用

1. 蛹油制备环氧蛹油丁酯增塑剂主要分二个工序：

（1）蛹油丁酯的制备 蚕蛹油在浓硫酸作为催化剂的作用下与正丁醇进行酯交换，其反应如下：

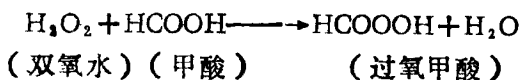


将蚕蛹油：正丁醇和浓硫酸以1 : 1.1 : 0.01的比例投料于反应釜内；在120—125℃回流8小时，用水洗涤以除去硫酸和甘油。再用氢氧化钠溶液中和其中的游离脂肪酸，最后在脱醇锅内加热回收正丁醇。正丁醇收集完毕后，在740毫米汞柱的真空度条件下，收集180—230℃的馏分，此馏分称为

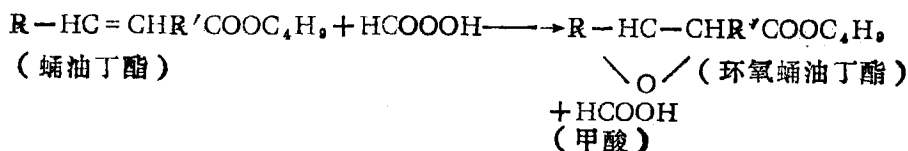
精丁酯。

（2）蛹油丁酯环氧化 蛹油丁酯在氧化剂（过氧甲酸）的作用下，其不饱和脂肪酸的双键发生反应生成环氧蛹油丁酯。该反应可用以下方程式表示：

a. 制氧化剂：



b. 环氧化:



先将蛹油丁酯投入反应器内，再加适量的甲酸，然后慢慢加入双氧水，双氧水的加入量按精丁酯的碘值确定。反应温度应控制在35℃左右，反应完成后用水及氢氧化钠溶液除去有机酸，再静置除去部分水，最后真空加温脱水，即为成品。

环氧蛹油丁酯主要被用作聚氯乙烯及其它含氯树脂的增塑剂。

2. 蚕蛹油制肥皂,

(1) 配方：蚕蛹油作为肥皂的原料之一，要有合适的配方才能收到较好的效果。制肥皂的配方主要得考虑两个因素，一是肥皂的凝固点，二是皂化时需要的用碱量。这两个因素可以用公式计算得到。

$$a. \text{凝固点 } (^{\circ}\text{C}) = T_A \cdot C_A + T_B \cdot C_B + \dots T_n \cdot C_n$$

其中： T_B 、 T_A 、 T_N 是各种油脂（因为制肥皂时要用好几种油脂，如蚕蛹油、蓖麻油、棉籽油、木油、豆油、松香等）的凝固点；

C_A 、 C_B 、 C_n 是混合油中各种油脂的百分比。

$$b. \text{用碱量 (公斤/吨油脂)} = \frac{(A_A \cdot C_A + A_B \cdot C_B + \dots + A_m C_m) \times K}{56.1 \times n}$$

其中： A_A 、 A_B 、 A_m 为各种油脂的皂化值；

 C_A 、 C_B 、 C_m 为各种油脂的百分比；

K为皂化时所用碱的克当量；

56.1为氢氧化钾的克当量；

 n 为皂化所用碱的纯度 (%)。

(2) 皂化, 皂化的目的是使油脂与碱液起反应成肥皂。其操作要点如下:

a. 油脂送入皂化锅后，通入蒸汽使油脂溶解翻动，然后加入氢氧化钠溶液，锅内即出现变厚现象，继续蒸煮翻动，使生成的肥皂成乳化状态，此时加入少量食盐（每吨油脂加25公斤），以防结瘤。

b.加碱时经常取小样用酚酞指示剂试验,如颜色变红即停止加碱。

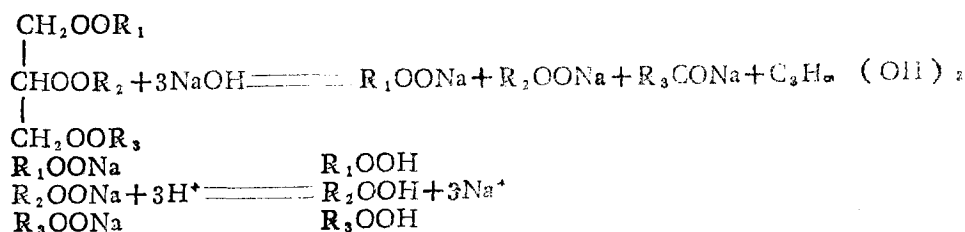
(3) 盐析：在油脂皂化完成之后，尚需回收甘油，用干盐或饱和盐水来使肥皂与甘油分离，这个过程叫做盐析。其原理是，在一定浓度的盐溶液中，肥皂不能溶解，而甘油能溶解，从而使两者分离。通过盐析可以除去一部分色素和杂质。盐析时，应先使锅内的肥皂溶液煮沸，然后再加食盐的饱和溶液，待皂液表面出现发粗现象，即停止加入，此时再用蒸汽使皂液翻动30分钟，然后静置3—5小时，使皂胶与废液分开，放去下层废液，以回收甘油。

(4) 洗涤：将清水加入到煮沸的皂粒内，使皂粒成为一个均匀的胶状体系，这样皂粒内的色素和甘油可以再一次洗涤出来，降低甘油和杂质的含量，然后用与盐析相同的方法，加入盐溶液使皂析出。洗涤后放出的废液中含甘油量约4—6%。

(5) 碱析：碱析是使皂内尚未皂化的油脂，在加过量的氢氧化钠作用下，保证皂化完全，同时进一步洗出甘油，除去色素及

杂质。碱析的方法：将洗涤后的皂，加入少量清水，用蒸汽煮沸1—2小时，加入少量食盐，使皂基呈盐析状态，然后加入碱液，再度加热，最后静置，将下面的碱析水（也称半废水）放出，可供皂化或另一次碱析用。

（6）整理：其目的是准确调整皂基的电解质及脂肪酸含量。其方法是：用蒸汽煮沸皂基，然后用镢刀插入其中，使镢刀变热，然后抽出镢刀，使之与锅面垂直，粘附在镢刀上皂胶呈一薄片滑下，如皂胶滑下时，刀面光滑，不粘附肥皂，表示整理已达到要求，可以关闭蒸汽，进行静置，如滑下



其方法是：先将蛹油注入反应锅中，加入同体积的水，直接通入蒸汽至沸腾，缓缓加36—40°Be液体烧碱，加液碱量为蚕蛹油重量的50%，边加边搅拌，在100—110℃条件，反应7—8小时，直到皂化完成。皂化完成的简单检验方法是将皂化液滴入水中，如无油花升起浮即表示皂化完成。皂化完成之后，放冷、静置6—12小时，放出下层下脚水，供回收甘油用。上层皂粒移入耐酸反应锅，加入等量的水，用直接蒸汽加热，使之熔化，然后徐徐加入工业硫酸（比重1.84），加酸量为加碱量的60%左右，再继续加热45分钟左右，静置分层，下层是废酸和盐液，放走，上层即为脂肪酸。

2. 肝脉乐的生产：肝脉乐可以治疗肝炎，动脉硬化及各种类型的高胆固醇血脂症及其它高血脂症。肝脉乐的生产方法的主要工艺要求如下：

太慢或不滑下，则表示电介质太少，应加些饱和食盐水，如滑下太快或呈碎片状，则表示含电介质太多，应适当补些水，直到正常为止。调整完毕后，应静置1—2天，上层为纯粹的皂基，再经调和，冷凝切块，烘凉打印等操作，就制成成品肥皂。

（四）蚕蛹油中脂肪酸的利用

1. 蚕蛹油的水解：蚕蛹油水解的方法有好多种，这里介绍一种比较成熟的，水解率比较高的皂化酸化法，其原理可由下列化学反应方程式表示：

（1）常温压榨：将水解后的蚕蛹油脂肪酸，装入尼龙布袋中，铺成薄层，堆砌在压榨机的工作台上，每袋之间加一层滤布，将一吨油压机缓缓加压，在室温下压滤，不饱和脂肪酸从袋内流出，一部分饱和脂肪酸及杂质留在袋内而被除去。

（3）冷冻压榨：将用上述方法的得到粗不饱和脂肪酸，放入8℃的低温室中冷冻10—12小时，使之凝固后装入布袋内，铺成薄层，每层之间也加一层垫布，在0—5℃的低温室中用油压机压滤，饱和脂肪仍留在袋内，而不饱和脂肪酸则流出袋外。

（4）不饱和脂肪酸的精制和制丸：经冷冻压榨得到的不饱和脂肪酸，注入容器内，用夹套加温到100℃，加入脂肪酸重量的5%的酸性白土，搅拌1小时，用以脱色、脱臭，然后用压油机压滤，可得到透明的不饱和脂肪酸。精制后的不饱和脂肪酸，

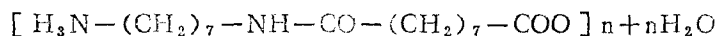
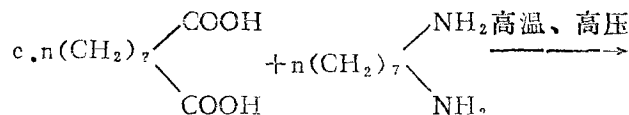
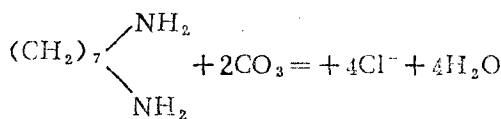
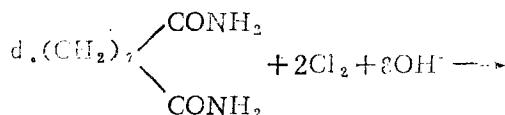
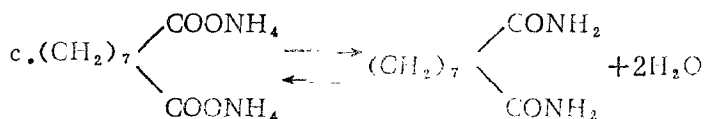
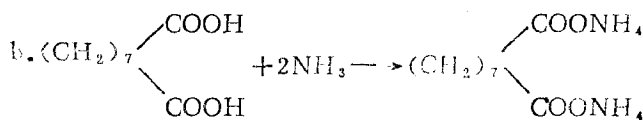
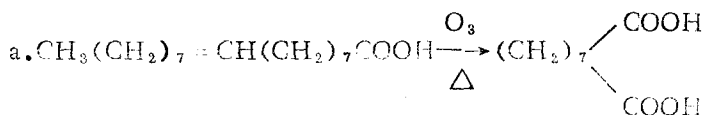
要求其酸值在190以上，碘值在160以上，含水率在0.15%以下，合格后，再加入0.3%维生素E，即可用滴丸机制成胶丸。

3.制取壬二酸和聚酰胺79纤维：蚕蛹油中含有大量的油酸，它的第9个碳原子上的双键，在氧化剂的作用下，可将其分解为壬二酸和壬酸，以壬二酸为原料，经加氨及霍夫曼重排生成庚二胺，再将壬二酸和庚二胺在高压高温的条件下聚合，喷丝即为聚酰胺纤维。

(1) 壬二酸的制取：将从蚕蛹油经水解和冷冻压榨得到的不饱和脂肪酸用同体积

的壬酸作为溶剂溶解，并置于有夹套的反应锅中，搅拌均匀，夹套内通冷却水，然后通入臭氧，一般通臭氧时间为4—5小时，反应温度应控制在25℃，反应液由棕褐色渐变为淡黄色，此时对反应锅加温至60℃，同时通入干燥空气。反应终点以测定其醛值来确定，以醛值不超过2%为准。最后在真空度为660毫米汞柱的条件下蒸馏，收集287℃的馏分即为壬二酸。

(2) 聚酰胺79纤维合成简介：聚酰胺79纤维合成的有关方程式如下：



聚酰胺79是以壬酸和庚二胺为原料，通过适当的方法制成粘稠的溶液，经喷丝头（其孔径大约在0.04—1.0毫米之间）将粘液喷出到空气中或某种特定的液体中凝固成细丝。

(五) 蚕蛹油中类脂磷脂的利用

蚕蛹油中含有相当的磷脂（约1%）可以加以利用，磷脂在蛹油中成分散的质点，加入盐水后，由于磷脂的吸水性很强，当其吸收水分后，在油中的溶解度便下降，于是磷

脂从蚕蛹油中分离出来。其方法是：先将蚕蛹油加温至50℃，用强力喷雾器，将0.5%—1%的食盐水溶液，喷入油中，盐水用量约为蚕蛹油的10%，同时强力搅拌，约4小时，静置、分层、上层为蛹油，下层为盐水及磷脂沉淀物，两层之间有一层乳浊层，取下层及乳浊层，加入粉状食盐微粒，加盐后即分层，上层为蛹油，下层为盐水，中层为含有较多磷脂的磷脂层。磷脂层液体移入真空干燥器内，在600毫米汞柱和70℃条件下真空浓缩至含水量在1%以下，趁热放料，即得到粗磷脂。粗磷脂一般需要精制，其方法是：将粗磷脂用丙酮处理，不溶物用乙醇溶解，加氯化钡，使之形成钡盐沉淀。沉淀

物用乙醚溶解，加入5%硫酸钠乙醇溶液，以除去钡离子，过滤除去钡盐沉淀物（硫酸钡），滤液回收乙醚，可得到比较纯的磷脂。

磷脂在食品工业上有着广泛的用途，如面包中入磷脂可增加其弹性及消化吸收率；糖果，巧克力中加入磷脂可加强乳化作用，提高营养价值，在医药工业上，可制造用于治疗神经衰弱、肝炎，肺结核等病的药物，其中卵磷脂能以促进胆固醇与蛋白质分子结合的复合体而存在于血液中，能减轻血管壁的种类脂质浸润，抑制动脉粥样硬化的产生。磷脂在纺织工业、印染、橡胶、塑料工业上也有较广泛的用途。

三、蚕蛹蛋白质的提取和利用

（一）蚕蛹蛋白质的提取方法

蚕蛹蛋白的提取有榨压及酸碱法，经过多次实验得到的酸碱提取法如下：

取干燥脱脂蛹，投入为其10—15倍量的水中，升温至80℃、再冷却至50℃，在搅拌情况下，加NaOH使其溶液的浓度为0.8—1%，保持55℃，连续以60r.p.m转速搅拌，以溶解其蛋白质，经5小时后，蚕蛹壳即浮于液面，以细筛过滤蛹壳、反复以水洗，原液和洗液合并，冷至室温，在搅拌情况下将稀HCl加入，调正其PH至4.5左右，蛹蛋白即在其等电点沉淀，吸去上清液，离心脱水，反复以水洗之，使PH至6.5—7，减压干燥、即得棕黄色的蚕蛹蛋白，按K氏定氮法测得其氮含量为13.27%，收得率为50%。

（二）蚕蛹蛋白 β —环糊精脱臭

蚕蛹是制丝工业的主要副产品，一吨生丝可得一吨干蛹，蚕蛹含有丰富的蛋白质和脂肪，而其蛋白质中含有17种氨基酸（赖氨酸、组氨酸、精氨酸、天门冬氨酸、苏氨酸、丝氨酸、谷氨酸、脯氨酸、甘氨酸、丙

氨酸、半胱氨酸、缬氨酸、蛋氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、酪氨酸、苯丙氨酸），其中8种人体必需氨基酸占全部氨基酸的44.11%，可为生化制药及食用蛋白提供廉价的原料，但蚕蛹蛋白具有一股臭味，若不除去臭味难以利用。

由葡萄糖分子首尾相连接成圆圈的环状糊精，其分子中间形成一个空洞，能把许多物质，如气体、液体、固体吸进去，形成包络化合物从而达到去臭目的。利用它的这种特性对蚕蛹蛋白进行脱臭试验如下：

1、材料和方法

PH7.0的蚕蛹蛋白溶液，加不同量的 β —一环糊精，于室温，电磁搅拌4小时，3000rpm离心10分钟，取上清液用盐酸调PH至4.5左右，蚕蛹蛋白沉淀，于3000rpm离心20分钟，弃去上清液，沉淀物经脱水，真空干燥，即得无臭味蚕蛹蛋白。

2、结果

（1） β —一环糊精对蚕蛹蛋白脱臭试验的结果，对照组（未经 β —一环糊精处理）有

一股臭味，用1%β-环糊精处理蚕蛹蛋白溶液，有微臭，分别用2；5；10%β-环糊精处理蚕蛹蛋白溶液，均无臭味。

(2) 从以上结果可见，以2%的β-环糊精用量较合适，即节省环糊精的用量，又达到脱臭的目的。

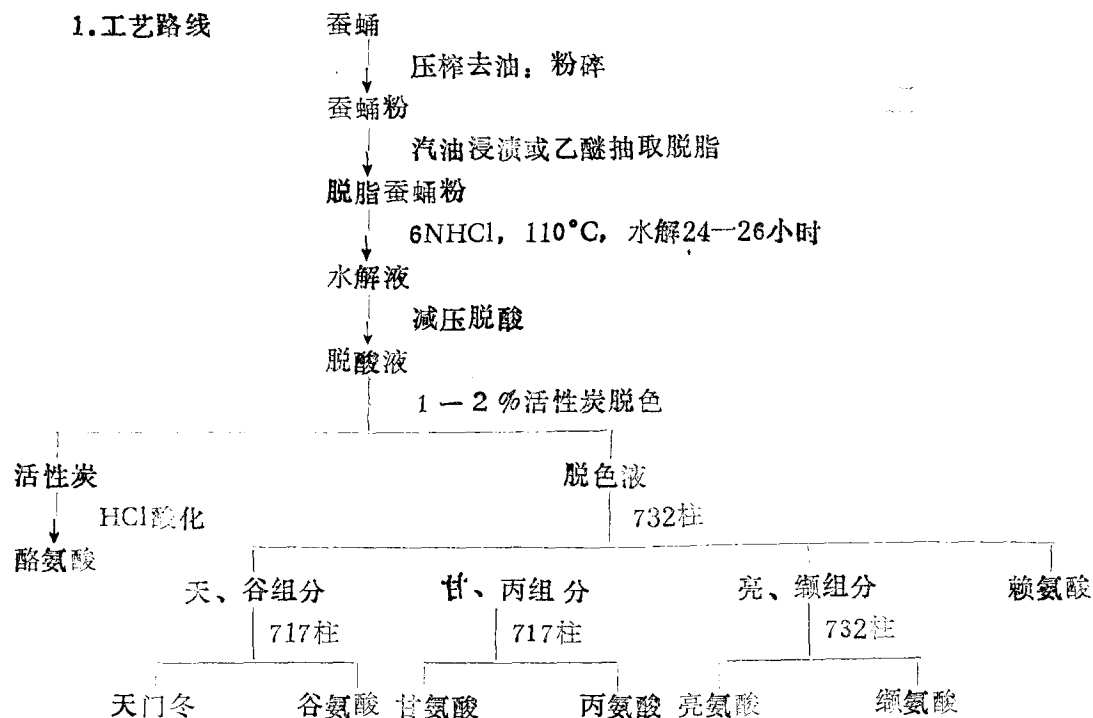
3、脱臭蚕蛹蛋白粉的制取方法

取缫丝厂副产的未干蚕蛹1公斤，破碎后加入约7倍量16℃左右冷水，充分搅拌约60分钟，将蚕蛹中发臭味的前驱物质溶解于冷水中，然后加入盐酸将溶液的PH值调到4.5，于3000rpm下离心分离10分钟，除去

发臭的前驱物质。在滤渣中加入5倍量80—90℃的热水，并将其PH值调到4.5，再充分搅拌约60分钟，提取蛋白质。然后采用两级筛分（第一次用40目筛，第二次用100目筛）除去角质后，再于5000r.p.m下离心分离回收粗蛋白，这样制得的粗蛋白，再加入丙酮和乙醇等亲水性有机溶剂，抽提出脂肪后经真空干燥机处理除去有机溶剂，即制得精制蛋白粉，此种蛹蛋白粉完全没有蚕蛹直接干燥所制蛋白粉那样的臭味和角质，可以广泛用作营养组份和强化食品组份。

(三)、从蚕蛹水解液中系统分离制备八种L-氨基酸

1. 工艺路线



2. 操作过程

(1) 原料处理：缫丝厂缫丝下脚料一蚕蛹，经榨油厂压榨去油，粉碎，继用汽油浸渍1—2天，回收汽油，晒干沉淀，得脱脂蚕蛹粉，或用索氏提取器以乙醚作溶媒，抽提八小时脱脂。

(2) 水解：取脱脂蚕蛹粉3kg加催化剂6N HCl15升，搅匀，膨胀后，置搪玻璃反应釜中，徐徐升温110℃，恒温水解24—26小时，使之水解完全。

(3) 减压脱酸：待水解液降温至60℃以下，过滤，滤液减压脱酸至原体积三分之

一，滤渣用5倍于滤液的水洗涤，洗液和滤液合并。

(4) 脱色：按上液总量加1—2%活性炭、90°C保温搅拌、维持1—2小时，待温度降至4—10°C，静置，使酪氨酸吸附和沉淀完全，抽滤，得淡黄色澄明液体。否则需再脱色一次。脱色的活性炭回收酪氨酸。

(5) 用第一组与732阳树脂柱分组分离。

①. 第一组732阳树脂柱二根，其规格如下：

a. $\varnothing 150 \times 1500$ mm，聚氯乙烯塑料柱，内装732强酸性阳离子交换树脂20升。

b. $\varnothing 100 \times 1400$ mm，聚氯乙烯塑料柱，内装732强酸性阳离子交换树脂10升。

②. 二柱均按常规处理成 $[H^+]$ 型。

③. 上柱，脱色液加蒸馏水稀释至90升，调PH1.5—2.0，以130mL/分流速上(1)柱至饱。

④. 串联(2)柱，用约40—60升蒸馏水，以140mL/分流速冲柱，至(2)柱下端流出液PH5—6时止。

⑤. 洗脱：用0.09N氨水，以90—110mL/分流速洗脱，待(2)柱末端有氨基酸流出时，逐瓶依次用1升盐水瓶收集至PH，茚三酮反应微略时为止。

⑥. 鉴定分组：洗脱液依次逐瓶纸层析定性，展层剂：酚，水=3:1。分别合并以天、谷为主；甘、丙为主；亮、缬为主等欲分离氨基酸组分和纯赖氨酸组分。

(6) 用第二组732阳树脂柱分离亮氨酸和缬氨酸。

①. 第二组732阳树脂柱四根，其规格如下：

a $\varnothing 40 \times 1200$ mm，玻璃柱，内装732强酸性阳离子交换树脂1.2升。

b $\varnothing 40 \times 1000$ mm，玻璃柱，内装732强

酸性阳离子交换树脂1.0升。

c 同(b)

d $\varnothing 30 \times 700$ mm，玻璃柱，内装732强酸性阳离子交换树脂0.5升。

②. 四柱均按常规处理成 $[H^+]$ 型。

③. 第一组732阳树脂柱分离的以亮、缬为主组分，调整PH2.5，以50—60mL/分流速上二组(1)柱至饱。

④. 串联二组(2)柱，以约5升蒸馏水冲洗至中性、流速60—70mL/分，继用0.1NNH₄Cl洗脱，流速30—40mL/分，至有氨基酸流出时，以1升盐水瓶顺序收集10瓶。

⑤. 串联二组(3)柱，依法收集15瓶。

⑥. 串联二组(4)柱，依法收集至茚三酮反应微略止。

⑦. 逐瓶纸层定性，展层剂，正丁醇：冰醋酸：无水酒精：水=4:1:1:2。分别合并与标准亮、丙Rf值相同组分。

(7) 717阴树脂柱分离天门冬氨酸和谷氨酸。

①. 717阴树脂的规格如下：

a $\varnothing 40 \times 1200$ mm，玻璃柱，内装717强硷性阴离子交换树脂1.2升。

b $\varnothing 40 \times 1000$ mm，玻璃柱，内装717强硷性阴离子交换树脂1.0升。

c 同(b)

d $\varnothing 40 \times 700$ mm，玻璃柱，内装717强硷性阴离子交换树脂0.5升。

②. 四柱均按常规处理成 $[OH^-]$ 型。

③. 第一组732阳树脂分离得到的以天、谷为主组分，用稀NaOH缓缓调PH5.5—6.0，以50—60mL/分流速上(1)柱至饱。

④. 串联(2)柱，用约5升蒸馏水冲洗至中性，流速50—60mL/分。继用0.09N HCl，以30—40m/分流速洗脱，待(2)柱下端有氨基酸流出时，以250mL盐水瓶收集10瓶。

⑤.串联(3)柱,依法收集15瓶。

⑥.串联(4)柱,弃去(1)柱,依法收集至茚三酮反应微略止。逐瓶依次纸层定性,展层剂:酚:水:3:1。分别合并与标准天、谷Rf值相同组分。

(8)717阴树脂柱分离甘氨酸和丙氨酸

第一组732阳树脂柱分离得到甘、丙为主组分,用稀NaOH缓缓调PH8后,仍用分离天谷的那组717阴树脂层析柱,并按照分离天、谷氨酸的方法分离。采用正丁醇:冰醋酸:无水酒精:水=4:1:1:2系统纸层定性,分别合并与标准甘、丙Rf值相同组分。

3、各种氨基酸的制取

(1)L-酪氨酸

脱色用过的活性炭加约6升蒸馏水,搅匀后,用浓HCl调PH4,煮沸半小时,趁热过滤,滤液用稀NaOH缓缓中和至PH7,低温放置24小时,抽滤得粗品。粗品用适量蒸馏水反复洗至无氯离子,最后用50%乙醇洗涤二次,70℃干燥6小时得精品。

(2)L-天门冬氨酸

纯天门冬氨酸组分,减压浓缩至一定体积,加适量针剂用活性炭脱色,过滤,滤液减压浓缩至结晶析出,低温静置,次日过滤,母液继续浓缩,依法取晶,二次结晶合并,并重结晶一次,结晶用75%乙醇洗涤二次,80℃干燥4—6小时,得L-天门冬氨酸精品。

(3)L-谷氨酸

同L-天门冬氨酸。

(4)甘氨酸

纯甘氨酸组分减压浓缩至一定体积,加

适量针剂用活性炭脱色后,继续浓缩至结晶析出,放冷,冰箱过夜,过滤,晶体用冷乙醇洗涤二次,60℃以下干燥8小时左右,得甘氨酸精品。

(5)L-丙氨酸

同甘氨酸

(6)L-亮氨酸

纯亮氨酸组分薄膜浓缩至一定体积,加0.5%针剂用活性炭脱色,脱色液水浴浓缩至表面呈膜,冷藏过夜,取晶。母液继续浓缩,依法取晶。结晶用95%乙醇洗涤二次,60—80℃干燥4—8小时,得闪光片晶。必要时用醇重结晶1次。

(7)L-缬氨酸

纯缬氨酸组分,薄膜浓缩至一定体积,加适量针剂用活性炭,70—80℃,30—60分钟脱色。脱色液水浴浓缩至出现结晶,加入等体积乙醇,冰箱放置过夜,滤取结晶,70—80℃干燥得精品。

(8)L-赖氨酸盐酸盐

纯赖氨酸组分立即薄膜浓缩赶氨至一定体积,减压浓缩至稠,加适量蒸馏水溶解,再次减压浓缩至稠,如此反复至奈氏试剂检查无NH₃为止。然后再加适量蒸馏水加热溶解,6N HCl调节PH3.8—4.2,按体积加入1—1.5%针剂用活性炭脱色,过滤,残渣用少量蒸馏水洗涤,洗液与滤液合并后继续浓缩至稠,冷至室温,搅拌析晶,冰箱静置过夜,滤取晶体,分别以75%冷乙醇,95%冷丙醇洗涤,60—80℃干燥得粉状L-赖氨酸盐酸盐精品。母液回收套用。

采用树脂柱色谱分离制备氨基酸,按投料水解9kg脱脂蚕蛹粉计,各种氨基酸的得率见下表:

各 种 氨 基 酸 收 得 率

名 称	粗品(克)	百分含量	精品(克)	百分含量
L-天门冬氨酸	210	2.33	170	1.89
L-谷氨酸	115	1.27	85	0.94
甘氨酸	45	0.50	40	0.44
L-丙氨酸	62	0.68	46	0.51
L-亮氨酸	164	1.82	100.5	1.22
L-缬氨酸	79	0.86	48	0.53
L-赖氨酸HCl	90	1.00	60	0.60
其它氨基酸	1350	15.00		
合 计	2115	23.46	558.50	6.13

所得各种氨基酸精品经过质量检查,纸层和薄层均为一点。比旋度符合日本协和味之素标准。且甘氨酸、丙氨酸、亮氨酸、缬氨酸、赖氨酸盐酸盐符合注射用结晶氨基酸标准。

蛋白质水解后,可以得到其他组成的氨基酸,借各种氨基酸彼此不同的性质,如酸硷度,极性和分子大小,可用离子交换树在柱上进行层析,并选用适当的洗脱剂进行洗涤,分离制备氨基酸,是本实验的主要依据。目前,国内多采用强酸性阳离子交换树脂成功地分离制备硷性氨基酸。本实验采用强硷性阴树脂,上柱液PH控制在5.5—6.0,分离制备酸性氨基酸,不仅重叠部分少,分离效果好,且重现性好。与直接用强酸性阳树脂层析分离酸性氨基酸比较,实验中我们在阳柱上虽可得到部分天门冬氨酸单体,但谷氨酸单体很少,天、谷、甘三种氨基酸重叠部分较多。

(四) 蚕蛹的用途及其加工方法:

1. 面条

蚕蛹里蛋白质、氨基酸的含量不仅不低于畜肉和鱼肉,而且酪氨酸的含量远远超过

它们,营养价值也高。将蚕蛹的蛋白质进行干燥处理后能得到蛋白粉10%,把5%的蛋白粉掺入面粉里,就能得到价值很高的面条。

2. 蚕蛹酱油

蚕蛹还可制成酱油,称蚕蛹酱油。

先将脱脂蛹制成粉末,然后加入一些蛋白酶让它发酵,在发酵蛹中掺碳水化合物及食盐,再加上稀酸,加酸加压让它分解,就会产生氨基酸。这种氨基酸和食盐作用能调节酸浓度,和碳水化合物作用产生香气及调色成分。这个阶段苦味、怪味都消失了,已经有了香味、甜味、颜色也很好。但还有它独特的气味,因而还要进行第二次发酵,然后象普通酱油一样进行处理,一个月即可成功。营养不亚于普通酱油。

第二种方法是把大豆粉加到脱脂的蚕蛹里,将它蒸热后再加酱油酵母,然后将受到酵素充分作用的半成品加压加水分解产生有机酸,再用碱中和。或将脱脂蛹蒸热后掺以酵母,再将含酸性或微碱性的温水交替反复添加让它保温分解,也可得到营养价值高的蚕蛹酱油。

3. 面包及饼干

经研究,从营养上来讲,含维生素B₂很丰富的蚕蛹蛋白质在面包里只需加5%,在饼干里只需加10%,掺进脱脂蛋白蚕蛹粉的面包有股很浓的气味,但味道还是很好的。如果把主食面包做成烤面包干,就没有气味了。

4. 滋补饮料

还研究出,将人体肠内繁殖很旺盛的乳酸菌放在蚕蛹蛋白质浸出液和乳浆的混合液中培养,蚕蛹蛋白质里维生素B₂还会增加,可做成各种滋补饮料。如果蚕蛹能实现食用化,它将是取之不尽,用之不竭的资源。

5. 蚕蛹罐头

柞蚕蛹含的是动物性蛋白质,并且多为球蛋白和清蛋白,营养价值高,容易消化吸收,是理想的美味营养食品。

蚕蛹食品做法,除民间通常采用煮、炒、炸办法外,较高级的做法是先将鲜蛹熟制后去皮,可作挂浆蚕蛹、麻辣蚕蛹、红烧蚕蛹等多种风味菜肴。工业上鲜蚕蛹可装干制罐头、调味品罐头、儿童去皮食品罐头、疗效食品罐头和无菌塑料膜包装食品等。我们做了酥炸、五香、红烧、原汁和去皮午餐等蚕蛹罐头,吃过的人都赞不绝口“油炸蚕

蛹,香酥不腻,品尝一次,风味横溢”。

罐头加工,首先要注意选料,蚕蛹必须选择颅丁板清白的健蛹,并薄摊保存在±5℃的环境里。辅助材料要选用精制的,如食糖不含平酸菌,食盐含氯化钠96%以上,植物油无酸臭味,食用有机酸纯度高,食用琼脂和果胶质量好,用水是中性或微碱性质软不污染。在调制、装罐、排气、密封等过程要特别注意在无菌下操作。排气和高压灭菌必须严格认真。也可使用氧吸收剂、氮吸收剂和氧化防止剂,防止蛋白质变质,这样才能保证味美质鲜。

另外,缂丝蚕蛹(含水50%左右),经酸处理筛去甲壳质压碎,每公斤加5公斤90℃热水,用盐酸调节PH为4.0,过二次筛(40目和100目),用5,000转/分离心分离,最后用丙酮或乙醇除去脂肪得到无腥味蛋白质,做高级营养食品或保健食品添加剂。活蛹还可选雄加温,羽化的雄蛾去翅排尿炒黄,用50度高粱米酒浸酿,并加中药补骨脂、菟丝子等配料,经数月再加鲜肥猪肉等陈酿调味,最后制成琥珀色含多种激素和磷脂“蚕蛾酒”,服后能固肾壮阳,利尿消肿。

