

文章编号:1674-2869(2008)03-0004-04

人工养殖鲟鱼皮的有效利用与制革实验研究

胡智力,陈金芳*,钱明,陈启明

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:从环境友好的角度出发,选择了无铬工艺,以人工养殖鲟鱼皮为原料,经脱脂、浸水、浸灰、脱灰、脱骨刺、浸酸和鞣制过程制得了鲟鱼皮革。报道了鲟鱼皮的不均匀性,鲟鱼皮脂的含量在6.07%~18.49%。讨论了浸灰时间和鞣制时间对鲟鱼皮革质量的影响。

关键词:无铬工艺;鲟鱼;鱼皮革

中图分类号:TS 513 **文献标识码:**A

0 引言

我国鲟鱼商业化养殖始于20世纪90年代初^[1],已成为新兴的渔业产业^[2]。从黑龙江、辽宁、北京等省市向南方的省份逐年扩展,经过十几年的实践,养殖技术日益成熟。据统计,2004年全国人工养殖鲟鱼的产量达到11 200吨,主要养殖的区域集中在北京、广东、湖北、四川和山东等地。

研究表明,鲟鱼皮的质量^[3]占鲟鱼总质量的5%~7%。鲟科鱼类属软骨硬鳞鱼类^[4],这类鱼皮是很难简单食用;也就是说,我国每年有700吨以上的鲟鱼皮要丢弃。这一方面浪费资源,另一方面还污染了环境。

关于鲟鱼皮的利用,长沙农校包天新,何云卿等人将鲟鱼皮剥制后,用假体制作及整形,这样作为教学或博物的标本使用。2005年李宏强以鲟鱼皮为原料,以野生鱼皮制革工艺技术方案为主导加工鞣制野生鱼皮,成功制备了一种防水鱼皮革^[5];朱书砚同学在毕业论文的过程中采用铬鞣的方法研究了鲟鱼皮皮革制备^[6]。2006年蓝泽桥等人,用人工养殖的鲟鱼皮作原料将鲟鱼皮加工并制作了皮画^[7]。这种皮画可作为旅游纪念品或装饰品上市。

围绕着鲟鱼皮资源的有效利用,相关研究者做了一些工作^[8~11],但对于鲟鱼皮的有效而充分的利用还得寻求新的途径。2002年到现在6年以来本课题组取得一些关于人工养殖鲟鱼的鲟鱼皮制革研究的成果。

1 实验部分

1.1 实验用品

1.1.1 试剂 无水乙醇、乙醚、纯碱、甲酸、明矾均为化学纯。

1.1.2 材料 鲟鱼皮由湖北天峡鲟业有限公司提供人工养殖鲟鱼皮。鲟鱼皮的形状如图1所示,鲟鱼皮在形状上是不规则的;在厚度上是不均匀的,图1中的B、E、G区较薄,A、C、D、F区较厚。在质地上也是不均匀的,这表现在鲟鱼皮质中的油脂含量较高,含油脂在质量3%~20%,而且分布不均;皮表有规则地分布着大小不均的甲骨。

1.2 鲟鱼皮质油脂的除去

实验采用的鲟鱼原料皮是经过盐腌防腐法保存过的盐湿皮,已将皮上的大部分肉刮去,皮张的硬度较大,含水量低。

鲟鱼皮含脂量高,在制革的过程中首先要进行脱脂处理。脱脂的方法有溶剂法、超临界萃取法^[7]和皂化法^[6]。本实验过程中,鲟鱼皮脱脂的方法采用的是溶剂脱脂法,初步脱脂操作如下。

在图1中F区取16.0 mm×4.2 mm×3.4 mm质量为19.6 g的盐腌防腐且冷冻干燥鲟鱼皮一小块。将样品置于一磨口玻璃杯中,向其中加入10%乙醇至完全浸没该样品,36小时后将乙醇倾出;加入等量的30%乙醇溶液,24小时后将乙醇倾出;加入等量的50%乙醇溶液,12小时后将乙醇倾出;加入等量的80%乙醇溶液,12小时后将乙醇倾出;加入等量的无水乙醇溶液,12小时后将乙醇倾出。取出脱脂后的鲟鱼皮置于通风橱中任溶剂乙醇自然挥

收稿日期:2008-04-07

作者简介:胡智力(1986-),男,化工工艺2004级在校本科生,研究方向:精细化工。

指导老师:陈金芳,教授,硕士研究生导师,研究方向:精细化工,*通信联系人

发,称量经由乙醇脱脂后的鲟鱼皮质量为 16.1 g.

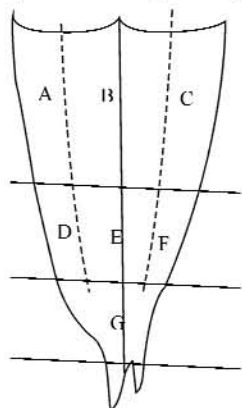


图1 鲟鱼皮的型状与分区

Fig. 1 Districion and shape of Sturgeon skin

鲟鱼皮质量减少量为:

$$19.6 - 16.1 = 3.5(\text{g})$$

汇集所有的溶剂蒸去乙醇和水,用乙醚溶解残留物.静置,分出溶剂乙醚相.将乙醚相置于烧杯中橱中任溶剂乙醚自然挥发,最后称取乙醚相残留物的质量 3.1 g.

实验鲟鱼皮(F块)的脂含量(干基)为:

$$\frac{3.1}{19.6} \times 100\% = 15.81\%$$

1.3 鞣革前的准备

1.3.1 浸水 首先将样品水洗 45 min,其间保持手工操作,并且采用大液比,以充分除去表面未除干净的血污及大部分的盐份和防腐剂.在塑料盆中准备 pH 值为 10 的纯碱溶液,以能将样品全部浸没为准,加入少量表面活性剂,浸泡样品 20 h 后,达到了浸水的终点.

在浸水的过程中,经常用无口不锈钢弯刀轻刮样品,其目的是除去表面明显的肉和部分的深层的脂肪,力度要适中,力太小没有效果,力度太大可以会损伤皮子,破坏样品的完整性.

1.3.2 脱脂 取出样品,用清水清洗 5min 左右,于通风处放置 10 min 左右,继而进入到脱脂阶段.采用的是乳化皂化法脱脂,同时使用乳化剂和纯碱,保证脱脂液能完全浸没样品,保持 pH=9 的溶液环境.

与浸水一样,脱脂时也要经常用弯刀轻刮鲟鱼皮内表面,可以看到有乳白色出现,这是皮内的脂肪,弯刀轻刮其实就是一种机械作用,加速了脂肪与脱脂剂的作用.由于是在实验室内常温下进行的实验,温度不高,脱脂的时间经过了 75 h 左右达到“皮无油腻感,表皮清爽,脱脂干净”的脱脂终点.

1.3.3 浸灰 按液皮比为 2.5,常温下容器内的水加入到能将样品完全浸没,向其中加入足量的

纯碱配制成纯碱的饱和溶液,保持浸灰所必需的 pH 值,浸泡 48 h,达到浸灰的要求后进入到下工序.

1.3.4 脱灰 用流水清洗鲟鱼皮样品,大约 5 min 左右,然后再闷洗,即用清水将样品浸没,时间大概为 24 h.同时,在水洗脱灰的过程中,经常翻动鲟鱼皮.达到了脱灰的终点后进入到下工序.

1.3.5 脱骨刺 小心用镰口刀刮去鲟鱼皮外的骨刺,直至手感光滑为止.

1.3.6 浸酸 称得此时样品的质量为 33.9 g,液皮比为 1,常温操作,操作 30 h,甲酸总浓度控制在 1.0%.调好液比,加入所需的甲酸并配成 1.0% 的溶液,让其皮质在整个酸液中浸泡,在过程中不时的进行手动的操作令鲟鱼皮产生弯折和移动.当 pH 值为 2~3,皮处于脱水态,无皱折即为终点.

1.4 二浴铝鞣

在具体的实验中采用的是新二浴铝鞣法,在浸酸液中进行.以干基鲟鱼皮的质量 33.9 g 为基准.

第一浴:加入 5% 明矾,常常翻动样品,操作时间以 24 小时为准.

第二浴:加入 10% 明矾,常常翻动样品,操作时间以 40 h 小时为准.

2 结果与讨论

2.1 鲟鱼皮脂的含量

用溶剂提取法测量鲟鱼皮脂肪的含量,实验表明:不同品种的鲟鱼皮质中脂肪含量是有差异的;同一个鲟鱼品种,因个体的差异性脂肪的含量有一定的差别;同一条鲟鱼如图 1 分区所示,各个分区的脂肪含量也有较大的差异.

表1 人工养殖鲟鱼皮质中的脂肪含量(干基)

Table 1 Fat content in *Acipenseriformers* fishskin of artificial breeding Sturgeon

| 分区 | A | B | C | D | E | F | G |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 油脂质量分数/% | 18.49 | 12.32 | 18.43 | 15.88 | 11.18 | 15.81 | 6.07 |

2.2 浸灰的时间与皮革的柔软度的关系

浸灰的环境是碱性环境.浸灰的目的是为了后续工序中方便地脱除脂肪和脱除细胞间的胶质.浸灰的实质就是碱或碱性物质与脂肪或胶质发生化学变化,生成水溶性物质的同时又不使蛋白纤维降解的化学过程.在一定的碱性环境下,浸灰的时间过长蛋白纤维的结构将受到一定程度的破坏;浸灰的时间过短油脂不能够充分地皂化分解影响后续皮革鞣制过程的化学反应的进行,浸灰的时间过短蛋白纤维间的胶质不能充分地破坏导致鞣质后的皮革发硬.

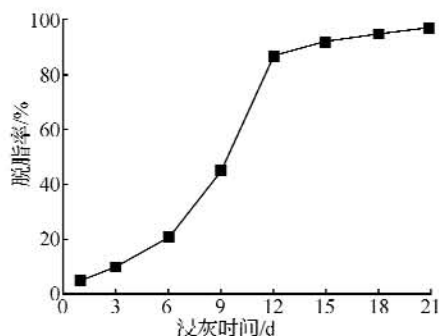


图2 鲟鱼皮脱脂率与浸灰时间的关系

Fig. 2 Relationship between limed time and skim rate of Sturgeon skin

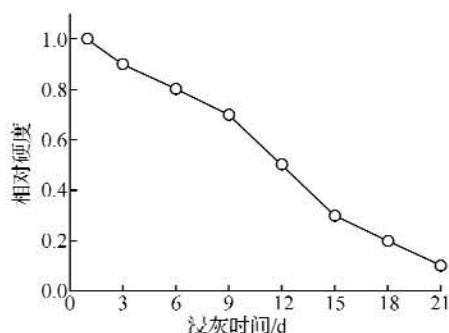


图3 鲟鱼皮革相对硬度与浸灰时间的关系

Fig. 3 Relationship between limed time and relative hardness of Acipenseriformers fishskin leather

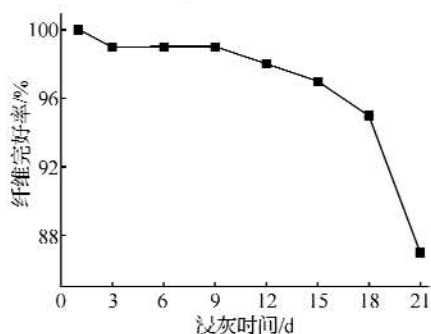


图4 鲟鱼皮革蛋白纤维完好率与浸灰时间的关系

Fig. 4 Relationship between limed time and intact rate of collagen for Acipenseriformers fishskin leather

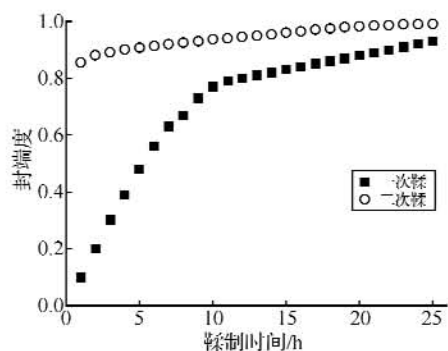
图5 鲟鱼皮蛋白纤维的封端度^①与鞣制时间的关系

Fig. 5 Relationship between tanned time and crosslinked degree of collagen in Acipenseriformers fishskin leather

① 封端度:这里指的是胶原蛋白与鞣制剂的结合率。没有结合,封端度是0;完全结合,封端度是1。

从实验数据表明,当浸灰时间达到12天以上,鲟鱼油脂的脱除率可高达90%以上。如果进一步延长浸灰时间,鲟鱼皮脱脂率虽然有所提高但对蛋白纤维的损伤也有较大的增多。因此,建议在鲟鱼皮制革实践中,应考虑到浸灰脱脂与其他方法脱脂相结合。

2.3 鞣剂反应的时间与鲟鱼皮革的质量关系

铬鞣技术虽然是经典技术,考虑到环境污染与资源的再利用问题,在工艺方案中选择对环境没有污染的无铬鞣^[12~13]工艺,具体选用硫酸铝钾作为鲟鱼皮制革鞣剂。研究中探索了鞣剂反应的时间与鲟鱼皮革鞣制的质量关系(图5)。

实验发现,即使进行二次鞣制,胶原蛋白没有完全与硫酸铝钾鞣剂结合。在鞣制时间为25h内,即使鞣剂充分过量,即使进行二次复鞣,胶原蛋白不能完全被铝离子封端,如图5所示,表明用单一的硫酸铝钾鞣剂制备鲟鱼皮革是不合适的。应该在二次复鞣时添加能使胶原蛋白被完全封端的鞣剂复合使用。

3 结 语

人工养殖的鲟鱼的皮质革化后的网状纤维(图6)清晰可辨,质地松软,手感舒适。



图6 鲟鱼皮革纤维的纹理结构

Fig. 6 Texture structure of fiber for Acipenseriformers fishskin leather

人工养殖的鲟鱼的皮质在经过本工艺过程革化后,鲟鱼皮革的正面斑纹(图7)清晰,规整,独具特色。



图7 鲟鱼皮革的斑纹

Fig. 7 Speckle structure of Acipenseriformers fishskin leather

用硫酸铝钾可以作鞣剂,能使人工养殖鲟鱼的皮质革化,但胶原蛋白不能被铝离子完全交联封端.作为一种完善的皮革产品,在生产中还必须加入能使胶原蛋白完全交联封端的鞣剂.

致谢:鲟鱼皮制革实验研究已进行了6年,实验中使用的鲟鱼皮全部由湖北天峡鲟业有限公司提供的人工养殖鲟鱼皮;参加该实验研究还有高路、唐艳、薛强等十几位同学;文中照片由武汉工程大学校报彭璋协助拍摄;在此一并表示感谢.

参考文献:

- [1] 崔禾,何建湘,郑维中.我国鲟鱼产业现状分析及发展建议(连载一)[J].中国水产,2006(6):8-10.
- [2] 王云山.我国鲟鱼业现状与可持续发展问题的探讨[J].黑龙江水产,2007(1):35-37.
- [3] 陈启明,胡超,陈金芳,等.人工养殖鲟鱼鱼体质量百分组成[J].水产科学,2007,26(10):570-573.
- [4] 张亢西.苏联鲟鱼业及其现代生物学技术综述[J].淡水渔业,1984(6):39-43.
- [5] 李宏强.防水鱼皮革[P].中国专利,CN200510087384.6.2005-12-21.
- [6] 朱书砚.鲟鱼皮制革技术的研究[D].武汉:武汉工程大学图书馆,2005.
- [7] 兰泽桥,陈金芳.鲟鱼皮画及其制作方法[P].中国专利,CN200610018864.1.2006-09-27.
- [8] 程波,户业丽,吕中,等.人工养殖鲟鱼鱼皮制备蛋白粉的工艺研究[J].饲料工业,2007,28(22):24-27.
- [9] 户业丽,程波,吕中,等.人工养殖施氏鲟鱼组织中羧脯氨酸含量的测定[J].食品科技,2007,32(3):227-229.
- [10] 程波,户业丽,汪畅,等.人工养殖施氏鲟肌肉、皮、鳍的一般化学组成及其营养价值[J].水产科学,2006,25(9):452-455.
- [11] 户业丽,程波,袁强,等.施氏鲟鱼皮营养成分的分析及综合评价[J].淡水渔业,2006,36(3):50-52.
- [12] 汪建根,张新强,郭凯,等.无铬鞣山羊鞋面革工艺的研究[J].中国皮革,2007,36(17):3-6.
- [13] 丁建华,王学川,袁绪政.鞣制清洁生产技术的进展[J].北京皮革:中外皮革信息版,2007(10):75-78.

Study of tannery Technology for sturgeon skin

HU Zhi-li, CHENG Jin-fang, QIAN Ming, CHEN Qi-ming

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: It was optimistic that environmentally friendly chrome-free tanning technology was chosen, and the skin of artificial breeding acipenser was skimmed, soaked, limed, washed out, bony scale removed, pickled, and after Alum tanned process, acipenseriformers fishskin leather was made. That sturgeon skin is inhomogeneity, and the amount of fatty oil of sturgeon skin in different region is 6.07%~18.49% was studied. The influence of liming time and tanning time about the quality of acipenseriformers fishskin leather was discussed.

Key words: chrome-free tannage process; Acipenser; fishskin leather

本文编辑:张瑞