

文章编号: 1001-8719(2008)增刊-0252-04

壳聚糖-二氧化硅多孔复合材料用于甘蔗糖浆的脱色净化

郑春明^{1,2}, 孙晓红¹, 章福祥¹, 杨雅莉¹, 关乃佳¹

(1. 南开大学 化学学院新催化材料科学研究所, 天津 300071; 2. 南开大学 云南研究院, 云南 昆明 650091)

摘要: 以冷冻干燥法制备出壳聚糖-二氧化硅多孔复合材料。将所得复合材料进行 SEM、N₂ 吸附-脱附分析和 TEM 表征, 并对其进行甘蔗压榨清汁脱色净化的活性测试。结果表明, 制备出的复合材料具有多级孔结构, 存在由冷冻干燥制备而成的由壳聚糖及二氧化硅共同组成的孔径在 50 至 150 nm 的大孔及二氧化硅自身具有的平均孔径为 13.5 nm 的介孔, 复合材料比表面积为 189.6 m²/g; 复合材料孔壁由壳聚糖和二氧化硅粒子构成, 两相结合紧密。壳聚糖-二氧化硅多孔复合材料对甘蔗压榨清汁的脱色效率达到 70% 以上。

关键词: 壳聚糖; 二氧化硅; 冷冻干燥法; 多孔复合材料; 甘蔗清汁; 脱色

中图分类号: O647.33 **文献标识码:** A

DECOLORIZATION AND PURIFICATION ACTIVITY OF CHITOSAN-SILICA MULTIAPERTURE COMPOSITE MATERIAL FOR SUGAR CANE SYRUP

ZHENG Chun-ming^{1,2}, SUN Xiao-hong¹, ZHANG Fu-xiang¹, YANG Ya-li¹, GUAN Nai-jia¹

(1. Institute of New Catalytic Materials Science, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China;

2. China Yunnan Institute, Nankai University, Kunming 650091, China)

Abstract: Chitosan-silica multiaperture composite material was prepared by freezing desiccation method. SEM, N₂-adsorption-desorption analysis and TEM were used to characterize the as-prepared sample. The composite material has hierarchical macro-/mesoporous structure. The BET specific surface area of the composite material is 189.6 m²/g with macropore of ca. 50–150 nm and mesopore of ca. 13.5 nm. The corresponding decolorization activity is evaluated by measuring the decolorization process of sugar cane syrup. The decolorization ratio of syrup is higher than 70% with easy operation method and low cost.

Key words: Chitosan; silica; freezing method; porous composite material; sugar cane syrup; decolorization

脱色是食品工业上物质纯化的重要步骤。产品的生产成本、品质与脱色效率密切相关, 是食品生产工艺中的关键环节之一^[1]。如在甘蔗制糖工业中, 生产高品质白砂糖, 需脱色物质含量占 0.1%~0.3%, 而脱色成本约占制糖成本的三分之一。现有传统食品脱色剂仍以活性炭、石灰乳等加工矿物为主, 消耗量大、再生困难、操作条件复杂、具有一定的环境污染, 故新型低成本高效脱色材料的研发已成为具有重要经济效益的热点。现今

开发了多种新型脱色材料及工艺, 如离子交换树脂、聚丙烯酰胺、膜分离、糖浆上浮等^[2-5]。其对蔗汁糖浆澄清和脱色各有特点又各有不足, 如成本较高、前处理复杂、容易堵塞、重复使用困难等, 故真正全面推广应用的很少。开发适应于甘蔗制糖生产使用的新脱色材料仍具有重大意义。

壳聚糖是一种天然存在的高分子阳离子化合物, 其醋酸稀溶液能与蔗汁糖浆中的负电有色物质结合凝聚, 脱色性能优良, 但单独使用价格高, 生

收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2003CB615801)、国家自然科学基金(20573059, 20777039)、云南省院省校合作基金项目(2005YX39)资助

通讯联系人: 关乃佳, Tel: 022-23500341; E-mail: guannj@nankai.edu.cn

成的凝聚物分离困难^[6]。冷冻干燥是一种将物料冻结,并在接近真空条件下升华逸出溶剂分子制备材料的方法。该方法既能维持混合物在冻前的外形,又使其具有多孔海绵状结构;材料在溶剂升华的过程中,形成相互贯通的多孔支架,其孔结构类似于冰晶形状,由于溶剂晶粒生长无序,所形成的孔也不规则^[7]。

笔者采用冷冻干燥法成功地制备出壳聚糖-二氧化硅多孔复合材料,并对其进行了 SEM、N₂ 吸附-脱附分析、TEM 表征,表明复合材料具有多级孔结构,存在由冷冻干燥制备而成的壳聚糖及二氧化硅共同组成的孔径 50 至 150 nm 的大孔,及二氧化硅自身具有的平均孔径 13.5 nm 的介孔;复合材料孔壁由壳聚糖和二氧化硅粒子构成,两相结合紧密。对复合材料进行了甘蔗压榨清汁脱色净化的活性测试,脱色效率达到 70% 以上,脱色效率高、操作过程简易、成本低。

1 实验部分

1.1 壳聚糖-二氧化硅复合材料(CTS-S)的制备

室温搅拌条件下,将平均孔径 20.8 nm 的二氧化硅 100 ml 倒入烧杯中,加入黏度为 55 mPa·s 的壳聚糖,使有机相浓度为 10%(质量/体积)。加入适量的乙酸后,将该混合物于 40℃ 水浴中搅拌;待有机物全部溶解,加入 30% 戊二醛溶液 5 ml,将全部混合物倾入塑料培养皿,在 4℃ 下冷藏 4 h,然后在 -5℃ 预冷冻 8 h,再于干冰中冻干 24 h。以适量 NaOH 的乙醇溶液中和材料中的乙酸,使最终洗液 pH 值为 7。用硼氢化钠溶液将材料中残留醛基转变,然后将其在干冰中二次冻干 24 h,水洗烘干后置于干燥器中,即得壳聚糖-二氧化硅复合材料,标为 CTS-S。

1.2 复合材料的表征

通过扫描电子显微镜 SEM 进行观测合成样品的大孔形态,仪器型号为 HITACHI S-3500N,为了增加样品的导电性,测试前预先在样品表面溅射一层薄金膜。通过 TEM(Transmission Electron Microscopy, JEOL 2010)观测其介孔形貌,TEM 在 200 kV 加速电压下测定。通过低温液氮吸附法测定样品比表面积和孔径分布,仪器为美国产 TriStar 3000 型孔径测试仪。测定前将样品在 300℃ 下真空处理至系统真空度为 0.8 Pa 左右,然后以容积法获得 N₂ 的低温(77 K)吸附等温线,通

过 BET 和 BJH 法分别计算样品的比表面积和孔径分布。

1.3 复合材料的脱色活性评价

以甘蔗压榨糖浆脱色净化的活性测试为探针反应。所用仪器为 722 型分光光度计(上海永亨仪器有限公司)和 WAY-2S 型阿贝折射仪(上海精科实业有限公司),所用滤膜孔径为 0.45 μm,孔隙度 80%。将 CTS-S 复合材料造粒破碎得到 40~80 目颗粒装入吸附柱中(径/高比为 5),压榨澄清浓缩糖浆经膜过滤后,以一定速率流经吸附柱进行脱色处理,直至脱色液透光率低于所要求即停止进料,进入再生过程。再生时,取一定量浓度为 0.2 mol/l 盐酸溶液逆流通过吸附柱,并不断检测出口盐酸浓度,当出口酸液浓度保持不变时,停止进酸液。将吸附柱浸泡 4~8 h 后用清水清洗至 pH 值为 6 即可使用。

脱色所得糖浆可用蒸馏水进行稀释,用 0.05 mol/l 氢氧化钠或盐酸溶液调整其 pH 至 7.0±0.02,然后按 GB 15108-2006 所示方法,在 420 nm 波长条件下用 722 型分光光度计测量溶液的吸光度并计算糖浆色值。

2 结果与讨论

2.1 CTS-S 复合材料的结构形态

CTS-S 复合材料的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1 可以明显看出,制备的复合材料为直径在 5 μm 至 40 μm 的块状。而复合材料的高分辨 SEM 表明,复合材料由许多大小不一的颗粒堆积而成,颗粒孔壁是由壳聚糖和二氧化硅粒子构成,两相结合紧密。复合材料存在由冷冻干燥法制备出的孔径 50 至 150 nm 的大孔。

二氧化硅和 CTS-S 复合材料的 N₂ 吸附-脱附和孔径分布曲线如图 2 所示。从图 2 可知,制备的样品具有介孔特征。原料二氧化硅的平均孔径为 20.8 nm,CTS-S 复合材料平均孔径为 13.5 nm。二氧化硅和 CTS-S 复合材料的 BET 比表面积分别为 263.0 m²/g 和 189.6 m²/g,这可能是由于壳聚糖负载在二氧化硅表面,减小了其孔尺寸和比表面积的缘故。

图 3 为二氧化硅和 CTS-S 复合材料的 TEM 照片。从图 3 可以明显看出,壳聚糖与二氧化硅均匀复合,两相结合紧密,在一定程度上减小了复合材料的孔尺寸和比表面积。

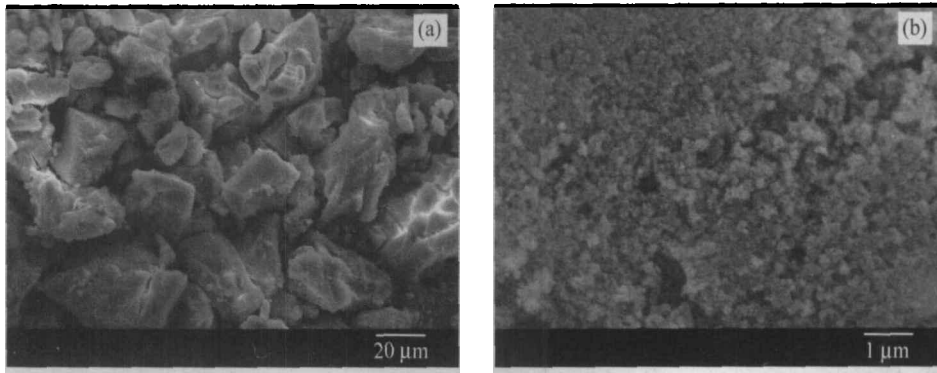


图1 CTS-S复合材料的SEM照片
Fig. 1 SEM images of CTS-S composite

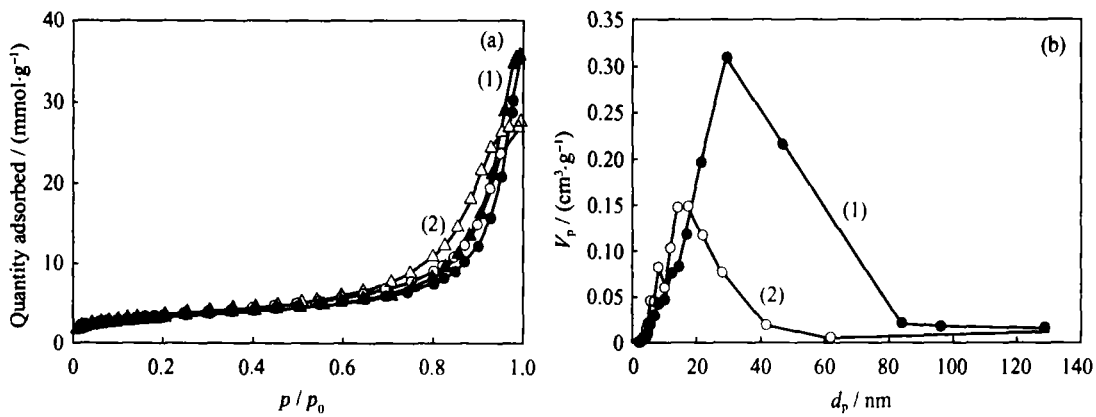


图2 二氧化硅和 CTS-S复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线及其 BJH 孔分布曲线
Fig. 2 N_2 adsorption-desorption isotherms and the corresponding BJH pore size distribution curves of SiO_2 and CTS-S composite

(a) N_2 adsorption-desorption isotherms; (b) The corresponding BJH pore size distribution curves
(1) SiO_2 ; (2) CTS-S

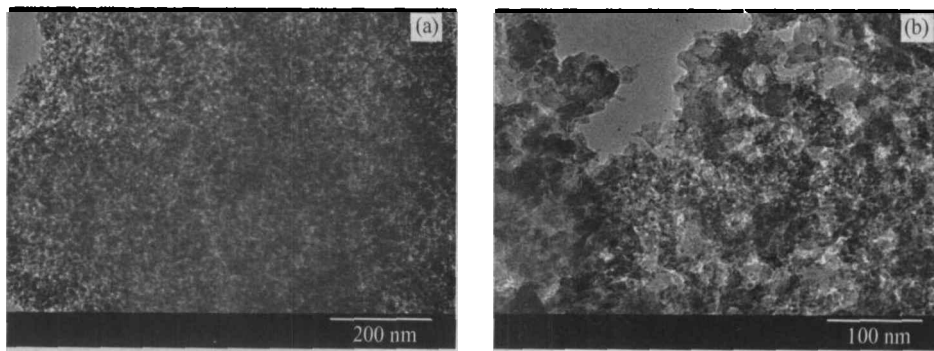


图3 二氧化硅和 CTS-S复合材料的TEM照片
Fig. 3 TEM images of SiO_2 and CTS-S
(a) SiO_2 ; (b) CTS-S

2.2 CTS-S 多孔复合材料的糖浆脱色性能

壳聚糖、二氧化硅、CTS-S 复合材料对甘蔗压榨澄清后的糖浆的脱色性能测试结果列于表1。从表1可以看出, CTS-S 多孔复合材料的糖浆平

均脱色率明显高于单一材料, 这可能是由于冷冻干燥法所形成的复合材料大孔和二氧化硅本身具有的介孔使复合材料与纯壳聚糖相比具有更好的孔道结构, 有利于糖浆在脱色剂中的传质, 从而提高了

表 1 壳聚糖, 二氧化硅, CTS-S 复合材料脱色效果对比
Table 1 Decolorization results of chitosan, silica and CTS-S composite

Sample	Decolorization ratio/%	Turbidity reduction ratio/%	Purity difference /AP	Sugar color/IU	Sugar SO ₂ content/(mg·kg ⁻¹)
Chitosan	66.5	82.5	0.65	66	7.1
Silica	18.3	63.1	0.37	121	16.3
CTS-S(freezing)	70.5	87.0	0.79	45	3.9

All values were the average values for three tests

脱色效率。

由表 1 也可以明显看出, 该复合材料与传统活性炭及糖浆上浮工艺相比, 对于中间制品以及成品白砂糖的重要指标都有了改进, 对糖浆的脱色率和浑浊度降低显著, 尤其二氧化硫含量在原料及生产正常情况下远低于国家精制糖标准的含量(10 mg/kg)。从复合材料脱色评价方法可知, 操作过程简易; 由于复合材料以二氧化硅为主, 仅添加少量壳聚糖即可达到比纯壳聚糖更好的使用效果, 故使用成本低, 是适应于甘蔗制糖生产使用的新型低成本高效脱色材料。

3 结 论

以二氧化硅作为硅源, 加入壳聚糖乙酸溶液与戊二醛交联, 经冷冻干燥法制备出的壳聚糖-二氧化硅多孔复合材料具有多级孔结构, 存在由冷冻干燥制备而得的由壳聚糖及二氧化硅共同组成的孔径 50 至 150 nm 的大孔, 及二氧化硅自身具有的平均孔径 13.5 nm 的介孔; 复合材料孔壁由壳聚糖和二氧化硅粒子构成, 两相结合紧密。复合材料对甘蔗压榨清汁的脱色效率达到 70% 以上, 脱色效率高、操作过程简易、成本低。

参 考 文 献

- [1] HONIG P. Principles of Sugar Technology[M]. Vol. II. Amsterdam; Elsevier Co, 1963.
- [2] CHEN, J C P, CHOU C C, MEADE G P. Cane Sugar Handbook: A Manual for Cane Sugar Manufacturers and Their Chemists[M]. John Wiley & Sons, 1993.
- [3] HUO H Z. Effect of color and ash constituents on cane sugar quality[J]. Sugar Journal, 1992, 56(5): 18-22.
- [4] SGUALDINO G, AQUILANO B D, TAMBURINIA E, et al. On the relations between morphological and structural modifications in sucrose crystals grown in the presence of tailor-made additives: Effects of mono- and oligosaccharides[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 66(2-3): 316-322.
- [5] 郭海蓉. 离子交换树脂对甲原蜜脱色的研究[J]. 广西大学学报(自科版), 1996, 21(2): 58-62.
- [6] MAJETI N V, RAVI K. A review of chitin and chitosan applications [J]. Reactive and Functional Polymers, 2000, 46(1): 1-27.
- [7] ENKE D, JANOWSKIA F, SCHWIEGERB W. Porous glasses in the 21st century—A short review [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 60(1-3): 19-30.

(上接 251 页)

参 考 文 献

- [1] KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Nature, 1992, 359: 710.
- [2] YING J Y, MEHNERT C P, WONG M S. Angew, Chem Int Ed, 1999, 38: 56.
- [3] LU A H, LI W C, KIEFER A, et al. J Am Chem Soc, 2004, 126: 8616.
- [4] ARRUEBO M, HO W Y, LAM K F, et al. Chem Mater, 2008, 20: 486.
- [5] GROSS A F, DIEHL M R, BEVERLY K C, et al. J. Phys Chem B, 2003, 107: 5475.
- [6] WU C G, BEIN T. Chemical Communications, 1996, 8: 925.