

壳聚糖植物栽培钵的制备与降解性研究

祝 巨¹,姜仕仁²,方国平¹

(1. 浙江科技学院 生物与化学工程学院,浙江 杭州 310023;2. 浙江科技学院 科技处,浙江 杭州 310023)

摘 要:研究了壳聚糖植物栽培钵(PCB)的制备方法,以及醋酸浓度、壳聚糖浓度和不同碱处理方式对壳聚糖 PCB 在土壤中降解的影响。结果表明,随着醋酸浓度的增加,壳聚糖 PCB 降解速度加快;壳聚糖浓度越高,PCB 所需分解的时间越长,PCB 有碱处理过的降解时间明显比无碱处理过的要长。同时,通过协方差分析,提出了醋酸浓度、壳聚糖浓度及不同碱处理方式对 PCB 降解率影响的模型。

关键词:壳聚糖;可降解;植物栽培钵;协方差分析

中图分类号: S359.9;O636.1

文献标识码: A

文章编号: 1671-8798(2005)04-0256-05

Preparation and degradation study of chitosan-plant-cultivation basin

ZHU Ju¹, JIANG Shi-ren², FANG Guo-pin¹

(1. School of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023;

2. Department of Science and Technology, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023)

Abstract: The preparation of chitosan-plant-cultivation basin is reviewed. The effect of chitosan concentration, acetic acid concentration and whether plant cultivation basin treating with base will influence degradation of chitosan-plant-cultivation basin are studied. The results show that with acetic acid concentration increasing, the degradation rate of chitosan-plant-cultivation basin is improved; the higher the chitosan concentration, the longer degradation time of the chitosan-plant-cultivation basin is; the degradation time of chitosan-plant-basin treated with base is obviously longer than that without base. The model of the effect of chitosan concentration, acetic acid concentration and treating plant cultivation basin with base is proposed according to correspondence analysis.

Key words: chitosan; degradation; plant cultivation basin; correspondence analysis

随着植物栽培技术革命的进一步兴起及组织培养、快速繁殖、大棚育苗技术等的广泛应用,植物栽培钵(plant-cultivation basin, PCB)的需求量越来越

大,出口量也不少。现有的 PCB 是用瓦、陶瓷、塑料等材料制作而成,育苗后移栽时易造成断根,影响植物的生长。而且,用上述材料制成的 PCB,日久在

收稿日期: 2005-06-20

基金项目: 浙江省教育厅科研计划项目(20020328);浙江科技学院基金项目(F200202)

作者简介: 祝 巨(1967—),男,浙江岱山人,讲师,主要从事环境化学研究。

使用过程中破碎后,增加了环境中不降解的垃圾污染。本研究旨在利用海产品加工后的废料甲壳质,开发一种既可生物降解又可对降解周期进行调节的植物培养钵。使用此 PCB,在一定的期限内可自行降解,用于育苗无需移钵,因而可以减少断根,提高成活率。这不仅是废物利用,而且可减少环境污染。目前国内还未见有类似的报道。

壳聚糖(CTS)为(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖的生物高聚物,它是天然高分子材料甲壳质的脱乙酰产物。因其无毒,且具有良好的生物相容性、成膜性及可生物降解性,价格低廉,资源丰富,成为近年来研究的热点之一^[1~4]。它在酸性条件下,溶为凝胶状,而在碱性条件下,又很快形成固形物。如将之应用于 PCB,在土壤酸性微生物的作用下,会自然分解,变成可被植物吸收利用的有机物。这种固形物在一定时期内其分解的时间可通过酸碱平衡的周期来调节。

1 实验方法

1.1 材料与仪器

PHS-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂), AB204-N 型电子天平(METTLER-TOLEDD 有限公司), DS-1 高速组织捣碎机(上海标本模型厂制造), DZF-6050 型恒温干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)及无机酸、碱、醋酸、碳酸氢钠、去离子水等。

1.2 可降解 PCB 样品的制备

将事先做好的纸坯栽培钵浸渍在壳聚糖醋酸溶液中 5 min。然后至 60 °C 烘箱中烘干,这样栽培钵内外都覆盖有一层壳聚糖膜^[5,6]。再取其中一半 PCB 浸泡在 1 mol/L 的碳酸氢钠溶液中浸泡 5 min,取出至烘箱烘干,得到碱处理过的栽培钵。其工艺流程见图 1。

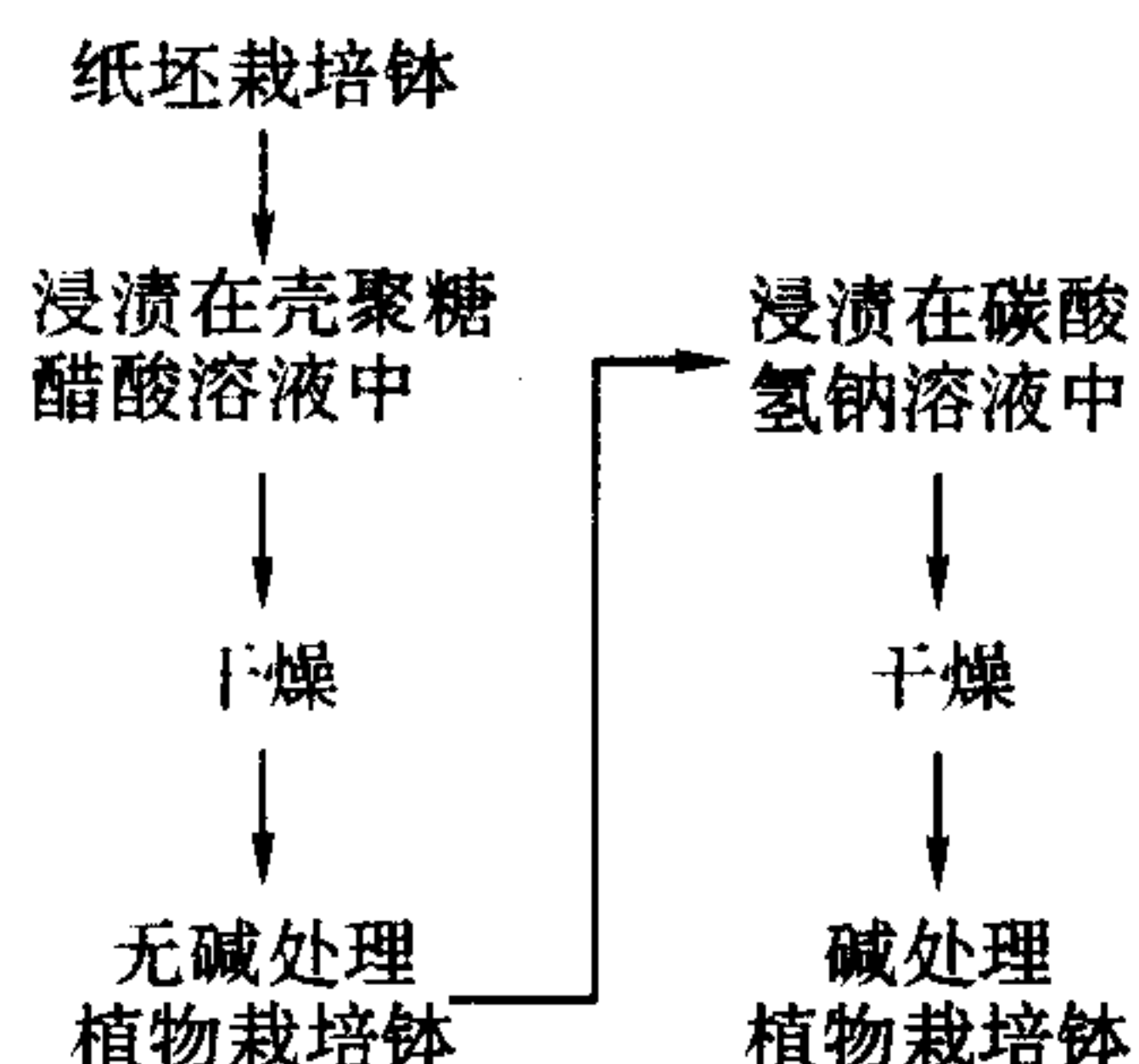


图1 可降解 PCB 制备流程图

因为土壤是偏酸性的,覆盖在 PCB 上的壳聚糖膜在酸性条件下会降解,因此,可以通过调节壳聚糖膜的浓度和酸碱性来控制可降解 PCB 在土壤中的降解速度。

1.3 土壤 pH 值的测定

取地表 5 cm 下的土壤,干燥后称取 50 g 与 50 mL 的去离子水混合(土水比 1:1),搅拌后静止 24 h,用 PHS-3C 型精密酸度计测量上层水溶液的 pH 值为 6.20。

1.4 壳聚糖 PCB 降解性实验方法

将以不同处理方式制作的 PCB 埋于土壤中,观察其在不同条件下的降解速度。

定性方法:用浓度分别为 1.0%、1.5%、2.0% 的醋酸溶液溶解壳聚糖,得到浓度为 2.0%、3.0%、4.0% 的醋酸壳聚糖溶液,分别用不同的壳聚糖醋酸溶液来处理一组(每组 20 只)相同的 PCB 后,取出其中一半做碱处理,分别将它们埋入土壤进行降解对比实验。每隔 7 d 观察一次,记录降解程度。

定量方法:用浓度分别为 1.0%、1.5% 的醋酸溶液溶解壳聚糖,得到浓度为 2.0%、3.0% 的壳聚糖溶液,用它来处理一组(20 只)PCB,取其中的一半做碱处理,干燥后称重(W_0)。埋于土壤中,从第 4 周开始,每隔 7 d 取出未降解的固形物烘干称重(W_1)后,再埋入原地,直到固形物基本分解,然后按下式计算降解率。

$$\text{降解率}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\%$$

式中: W_0 为未降解前栽培钵的质量, W_1 为降解后栽培钵的质量。

2 结果与讨论

2.1 可降解 PCB 在土壤中降解的定性观察

用不同浓度醋酸溶液溶解的不同浓度壳聚糖处理栽培钵,一部分经碱处理,另一部分不经碱处理,它们在土壤中的降解速率不同(见表 1)。

从表 1 看出,在以不同醋酸浓度处理得到不同浓度的壳聚糖,再以此处理 PCB。经不同的碱处理方式,醋酸浓度、壳聚糖浓度和碱处理方式对 PCB 的降解速度有以下规律:

(1)醋酸浓度对降解速度有一定的影响。随着酸度的增加,PCB 降解的速度越快。这是因为随着酸度的增加,壳聚糖分子中含有的氨基与酸发生反应速度加快,壳聚糖膜的稳定性就变差^[7~9]。

表 1 醋酸、壳聚糖浓度及碱处理方式对 PCB 降解率的影响观察

| 醋酸 浓度 /% | 壳聚 糖浓 度/% | 碱处 理 | 观察时间 | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------|---------|-------|----------|----------|------------|----------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| | | | 第 1 周 | 第 2 周 | 第 3 周 | 第 4 周 | 第 5 周 | 第 6 周 | 第 7 周 | 第 8 周 | 第 9 周 | 第 10 周 |
| 1.0 | 2.0 | 有 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑 破损 | 发黑 破损 | 小部分 分解 | 大部分 分解 | 分解 |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有破损 | 发黑 破损 | 腐烂 | 部分 分解 | 绝大部 分解 | 完全 | 分解 |
| | 3.0 | 有 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑但 还完整 | 发黑但 还完整 | 底部 破损 | 小部分 分解 | 部分 分解 |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑 松软 | 破损 | 破损 | 破损 | 小部分 分解 | 部分 分解 |
| | 4.0 | 有 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑但 还完整 |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑但 还完整 | 发黑但 还完整 | 小部分 分解 |
| 1.5 | 2.0 | 有 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 已发黑 破损 | 部分 分解 | 大部分 分解 | 全部 分解 | — |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 松软带 有破损 | 发黑 松软 | 破损 | 部分 分解 | 大部分 分解 | 全部 | 分解 |
| | 3.0 | 有 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 松软 易破 | 松软 易破 | 底部 破碎 | 小部分 分解 | 部分 分解 | 大部分 分解 |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 松软 | 有点 破损 | 部分 破损 | 严重 破损 | 大部分 分解 | 全部 分解 | — |
| | 4.0 | 有 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑 | 发黑 | 发黑但 还完整 | 小部分 分解 |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑但 还完整 | 有破损 | 小部分 分解 | 小部分 分解 | 部分 分解 |
| 2.0 | 2.0 | 有 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 部分 分解 | 部分 分解 | 大部分 分解 | 分解 | |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 松软带 有破损 | 发黑 松软 | 易扯破 | 部分 分解 | 部分 分解 | 大部分 分解 | 完全 分解 |
| | 3.0 | 有 | 完好 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑 有破损 | 小部分 分解 | 大部分 分解 | 完全 分解 |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 小部分 分解 | 部分 分解 | 大部分 分解 | 完全 分解 |
| | 4.0 | 有 | 完好 | 完好 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑但 还完整 | 小部分 分解 | 部分 分解 |
| | | 无 | 完好 | 完好 | 完好 | 有点 松软 | 有点 松软 | 有点 松软 | 发黑小部 分分解 | 小部分 分解 | 部分 分解 | 大部分 分解 |
| 对照组 | | | 完好 | 外壳 变软 | 发黑 松软 | 发黑有 破损 | 破损 | 部分 分解 | 大多 分解 | 全部 | 分解 | — |

(2)壳聚糖浓度对降解速度有影响。在相同酸度下,壳聚糖浓度越高,栽培钵表面吸附的膜越厚,所需分解时间越长^[7~9]。

(3)有无碱处理对降解速度有较大的影响。栽培钵有碱处理过的降解时间明显比无碱处理过的要长。由于壳聚糖分子中含有氨基,可与酸发生反应,因此,有碱处理过壳聚糖膜稳定性好。

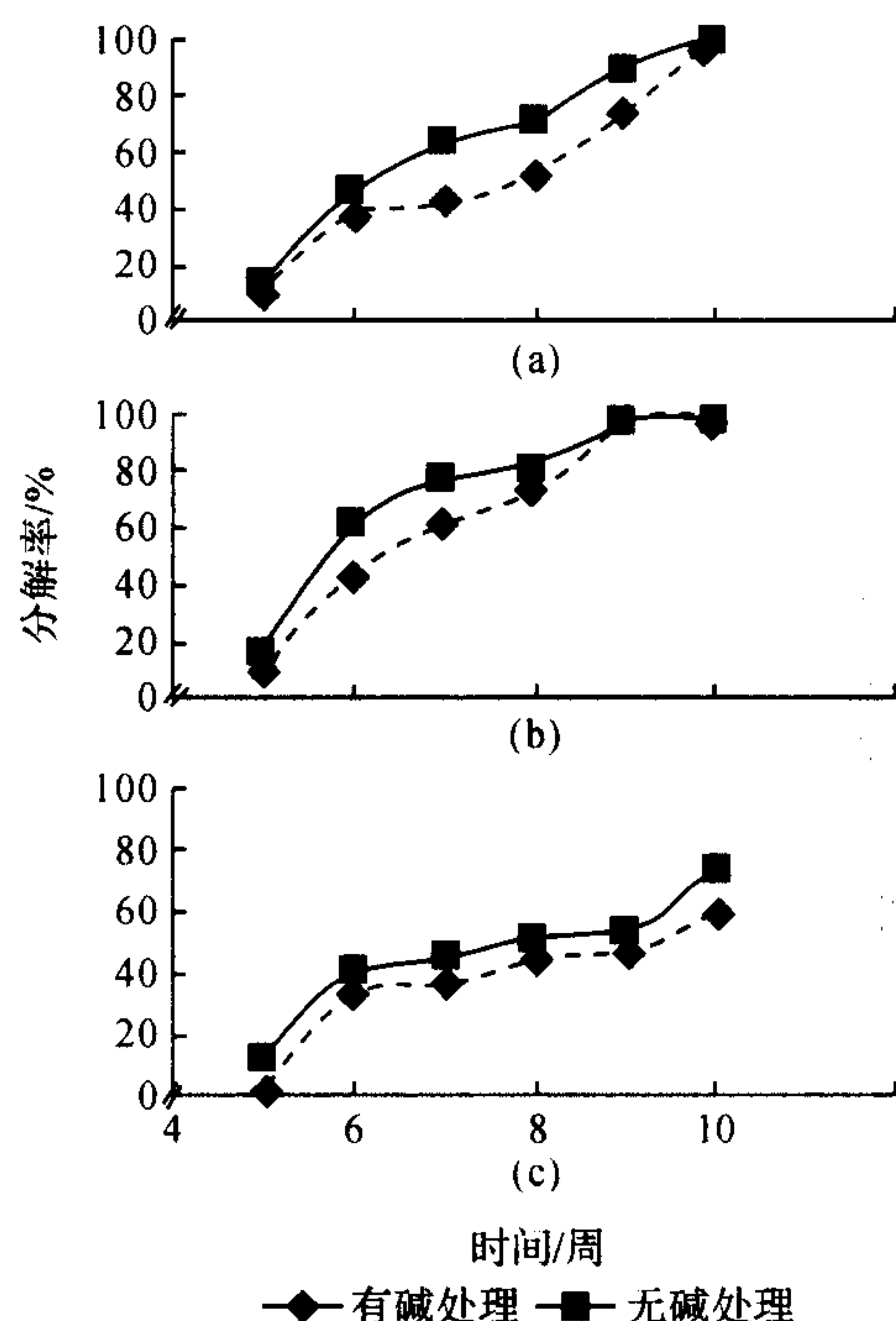
2.2 可降解 PCB 在土壤中降解的定量分析

将浓度分别为 1.0%、1.5%的醋酸溶液溶解得到浓度为 2.0%、3.0%的壳聚糖溶液处理的 PCB,其降解率的定量分析数据见表 2。

表 2 醋酸浓度、壳聚糖浓度及不同碱处理方式对 PCB 降解的影响

| 醋酸 浓度 /% | 壳聚 糖浓 度/% | 碱处 理 | 分解度/% | | | | |
|----------------|-----------------|---------|-------|-------|-------|-------|--------|
| | | | 第 5 周 | 第 7 周 | 第 8 周 | 第 9 周 | 第 10 周 |
| 1.0 | 2.0 | 有 | 11.20 | 42.00 | 51.90 | 73.70 | 100 |
| | | 无 | 14.20 | 63.40 | 71.80 | 89.50 | 100 |
| 1.5 | 2.0 | 有 | 9.90 | 61.90 | 74.00 | 100 | 100 |
| | | 无 | 15.70 | 77.50 | 84.40 | 100 | 100 |
| 1.0 | 3.0 | 有 | 1.30 | 35.80 | 43.60 | 46.00 | 58.10 |
| | | 无 | 11.10 | 44.50 | 50.70 | 53.20 | 73.10 |

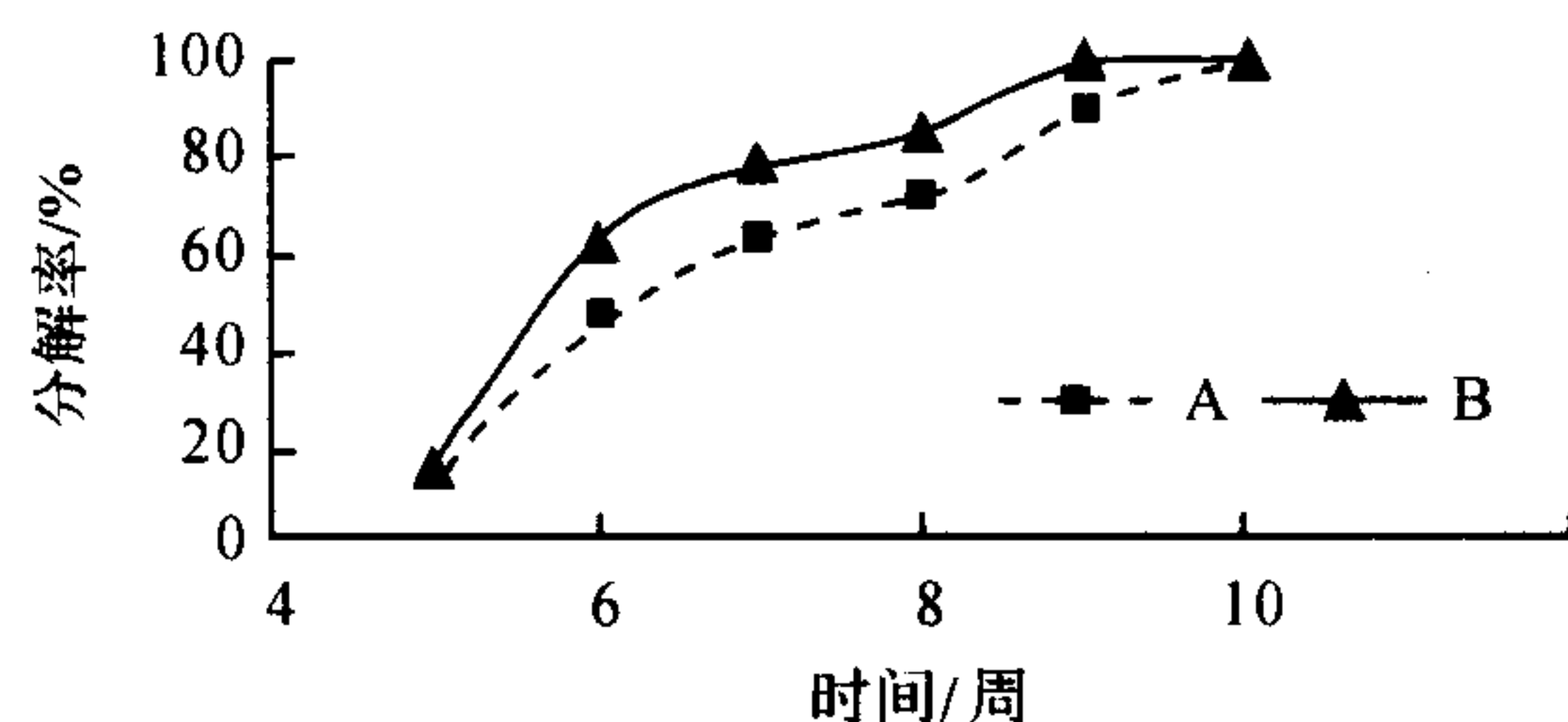
2.2.1 不同碱处理方式对 PCB 在土壤中降解率的影响 图 2 是 3 组不同酸度、不同壳聚糖浓度制成的 PCB 经碱处理和无碱处理两种情况下对分解率影响的比较。由图 2 可见,在酸度、壳聚糖浓度都相同的情况下,用碱处理过的 PCB 分解速度明显比无碱处理过的 PCB 分解速度慢,因而分解时间更长。



(a)用 1.0%醋酸 2.0%壳聚糖经不同碱处理后的分解速度比较;
(b) 1.5%醋酸 2%壳聚糖浓度有无碱处理分解比较图;(c) 1.0%醋酸 3.0%壳聚糖浓度有无碱处理分解比较图

图 2 碱处理方式对 PCB 分解率的影响

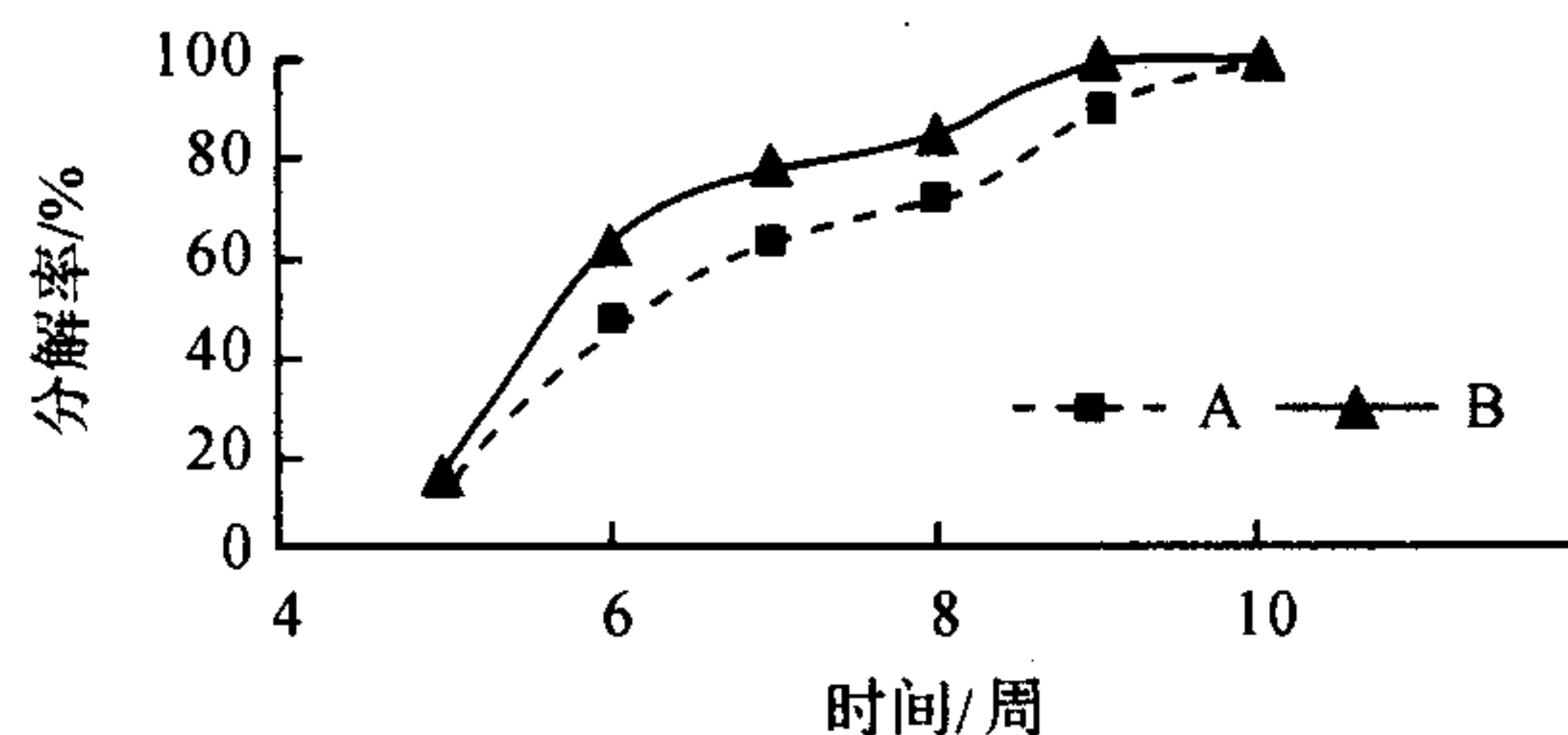
2.2.2 不同醋酸浓度对 PCB 降解率的影响 图 3 是分别用 1.0%和 1.5%醋酸溶解制得的 2.0%壳聚糖溶液处理的 PCB 分解速率的比较,两者均未经碱处理,它说明醋酸浓度对降解的速度有影响。在相同的壳聚糖浓度下,溶解壳聚糖的醋酸浓度越高,PCB 的降解速度越快。这与表 1 的结果是一致的。



(A)为 1.0%、(B)为 1.5%醋酸溶液,壳聚糖浓度均为 2.0%,都未经碱处理的 PCB

图 3 不同醋酸浓度对 PCB 分解速度的影响

2.2.3 壳聚糖浓度对 PCB 在土壤中降解速度的影响 图 4 是用 1%醋酸溶解制得的 2.0%和 3.0%壳聚糖 PCB 的分解速度比较。从图 4 中可以看出,壳聚糖浓度对降解的时间影响很大。在相同酸度下,随着壳聚糖浓度的增加,壳聚糖膜厚度的增加,降解时间相对延长。这也与表 1 的结果一致。



(A)2.0%和(B)3.0%壳聚糖浓度均用 1.0%醋酸溶液溶解而得,未经碱处理。

图 4 不同壳聚糖浓度的 PCB 分解速度比较

根据以上实验结果,表明壳聚糖 PCB 容易降解。其原因是壳聚糖分子量较大,且有紧密的晶体结构,不溶于普通溶剂,只能在某些酸性介质中溶解。并且分子中氨基可与质子相结合,而使自身带正电荷,吸湿性较强,遇水易分解,可被溶菌酶等溶解。当壳聚糖 PCB 埋入土壤中时,壳聚糖与土壤中酸性物质、水分、微生物、氧气催化反应产生自由基,迅速将分子链切断产生分子量较小的过氧化物、羰基化合物,使得聚合物的分子量减小,并分解成更小的颗粒。当分子量小到 1 000 左右时这些剩下的小颗粒逐渐被微生物所吞食^[10~14]。

3 结 论

通过定性、定量分析,得出以下结论:

(1)壳聚糖浓度对降解的时间影响很大。在相同酸度下,随着壳聚糖浓度的增加,壳聚糖膜厚度增加,使降解时间相对延长。

(2)醋酸浓度对降解的时间也有一定的影响。在相同的壳聚糖浓度下,随着酸度的增加,可降解 PCB 的降解时间缩短。

(3)在相同酸度下的栽培钵,有碱处理过的 PCB 的降解时间明显比没经碱处理过的栽培钵要长。通过协方差分析得出醋酸浓度、壳聚糖浓度及不同碱处理方式对 PCB 降解率影响的模型为:

$$A = -0.154 - 0.0972B - 21.583C - 17.66D + 0.142E$$

式中:A 为分解率(%);B 为碱处理方式;C 为醋酸溶液浓度;D 为壳聚糖浓度;E 为 PCB 在土壤中的存留时间。可以根据实际情况调节 B、C、D 和 E 的

值来控制降解速度,从而达到需要的降解期限。

若要求 PCB 在 2 个月左右降解,选择醋酸浓度为 1.0%、壳聚糖浓度为 3.0% 的醋酸壳聚糖溶液比较适合。

参考文献:

- [1] 陈 锋,谭 炯,杨学军.壳聚糖及其衍生物的应用[J].西南民族学院学报(自然科学版),2002,28(1):39-42.
- [2] 徐 鑫,王 静.甲壳质和壳聚糖的开发及应用[J].哈尔滨工业大学报,2002,2(1):96-132.
- [3] 董学畅,杨燕兵.甲壳素和壳聚糖应用研究新动向[J].云南民族学院学报(自然科学版),2002,11(1):556-570.
- [4] 索寿亭,付崇禄,张元敏,等.壳聚糖的提取与应用研究[J].应用技术,2001,9(2):30-32.
- [5] 王凤琴.甲壳低聚糖生产工艺研究[J].工艺技术,2003,3(1):21-25.
- [6] 腾莉丽,王科军,欧阳小玲.壳聚糖的制备与应用研究进展[J].赣南师范学院学报,2002,6(1):55-57.
- [7] 严淑兰,陆大年.壳聚糖降解探索[J].化学工程师,2000,10(5):65-67.
- [8] 范 鵬,阮复昌.甲壳素及壳聚糖最新研究进展[J].广东化学,2002,2(1):21-25.
- [9] 赵学武.甲壳质及其衍生物在化妆品中的应用[J].日用化学工业,1996(5):56-57.
- [10] 陈礼晓,魏金芳.利用甲壳素制取生物降解塑料的探讨[J].中国塑料,1996,10(2):6-11.
- [11] JAIN AK, LIN Hong, PANKANTI S. An identity-Au-thentication system using fingerprints [J]. Proc IEEE,1997,85(9):1365-1389.
- [12] SAUNDERSMARY S, PEGG RENDALL K. Reactive chitosan coated articles and test kit for immunoassay[P]. US5208166, 1993-05-04.
- [13] HAUG HELMAR, BLAB STEPHAN. Cleaning up waste water containing heavy metals e. g. in electronics or electroplating industries [P]. DE19800610, 1999-07-15.
- [14] HOUSE ROYF, SMITH DIANE M. Anhydride-modified chitosan, method of preparation there of, and fluids containing same[P]. US2002098987, 2002-07-25.

DL- α -氨基丙酸合成新工艺

DL- α -氨基丙酸广泛应用于食品添加剂、医药、化工等领域,近来,国内食品工业对该添加剂的用量也日益提高。

DL- α -氨基丙酸是存在于许多食品中的一种氨基酸,可用作食品防腐剂,适用于水产品、腌制品、豆制品及化妆品、药品的保鲜,还可提高含醇饮料的质量。DL- α -氨基丙酸作为风味调味增强剂,在日本已成了各种食品和炒菜中必不可少的添加剂。DL- α -氨基丙酸还可防止油类氧化和改善浸渍食品风味。本品同时作为制造维生素 B₆、合成泛酸钙和其他有机化合物原料,也是合成新型氨基酸甜味剂天-丙二肽的主原料。

DL- α -氨基丙酸合成新工艺项目为浙江科技学院生物与化学工程学院毛建卫教授级工程师主持承担的浙江省科技厅科技计划项目,依据本课题组新合成机理和高科技分离技术等研究成果,独创了一条 DL- α -氨基丙酸合成新工艺,原料、催化剂和能源消耗显著下降。