

提高加工技术保证球的质量? 选择怎样的气球形状、规格使球模拟大气运动更理想? 如何使释放方法简便可靠? 如何充气及平衡气球使它能更准确地预定高度上飞行? 对气球的跟踪如何做到距离远、误差小且简便易行? 计算程序的编排是否实用、优化? 试验数据的记录、处理如何实现自动化? 以及气球超压, 太阳和向外的红外辐射对气球飞行高度的影响^[1]等问题都需要进行深入的研究。

参考文献

[1] Slade, D. H., Meteorology and Atomic Energy,

USAEC TID-24190 (1968).

- [2] Angell, J. K., *Atmospheric Technology*, (7)-Fall, 38—43 (1975).
- [3] Walter H. Hoecker, *J. Appl. Meteor.*, **14**(6), 1118—1124 (1975).
- [4] Sato, J., *Pap. Meteor. Geo.*, **26**(2), 35—46 (1975).
- [5] Thyer, N., *J. Appl. Meteor.*, **1** 66—68(1962).
- [6] Santomauro, L., *J. Appl. Meteor.*, **17**(10), 1441—1449(1978).
- [7] Angell, J. K., and Pack, D. H., *J. Appl. Meteor.*, **4**, 418—425(1965).
- [8] 王华聪 蔡存福, 中国环境科学, **2**(5), 11(1982).
- [9] 横山长之, 北林兴二, 足立芳宽合著, 环境アセスメント手法入门 (1975).
- [10] 王华聪 蔡存福, 环境科学, **5**(6), 1(1984).
- [11] Walter H. Hoecker, *J. Appl. Meteor.*, **20**(10), 1095—1104(1981).

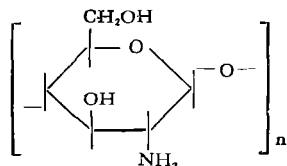
脱乙酰壳多糖凝胶剂应用研究的进展

吴昌贤 李荣春

(中国科学院环境化学研究所)

脱乙酰壳多糖 (Chitosan) 是几丁质 (Chitin) 脱乙酰基的产物。几丁质是许多低等动物, 特别是节肢动物外壳的重要成份, 同时也存在于低等植物, 如真菌、藻类的细胞壁内, 分布广泛, 资源丰富, 自然界每年生物合成的几丁质估计有数十亿吨之多。但目前已开发利用的还很少。据 Allan 等^[1] 1976 年的估计, 几丁质的世界年产量为 39,000 t, 约合脱乙酰壳多糖 30,000 t。

脱乙酰壳多糖一般是从海洋食品工业的废弃物虾壳、蟹盖经过“三脱”, 即脱钙、脱蛋白质(此时得到几丁质)和脱乙酰基制得。其基本组成单元是 D-葡萄糖胺。结构式如下:



脱乙酰壳多糖是高分子量的直链型多糖。由于游离胺基的存在, 具有阳离子型聚电解质的性质。

脱乙酰壳多糖作为阳离子型聚电解质凝胶剂的应用研究已有多, 发表了数十篇有关的报告和专利, 国外已有商品化的凝胶剂问世。文献结果表明, 脱乙酰壳多糖凝胶剂的应用研究主要涉及以下几个方面:

一、无机悬浮固体的处理

脱乙酰壳多糖对无机悬浮固体有很强的凝聚作用。Peniston 等^[2] 以脱乙酰壳多糖作凝胶剂, 辅以适量的明矾和石灰乳处理含蒙脱土的水样, 发现脱乙酰壳多糖与市售凝胶剂 Separan (聚丙烯酰胺) 具有相同的除油效果。当处理含高岭土悬浮固体的水样时, 得到的结果亦类似。

国内^[3] 亦曾用脱乙酰壳多糖(不用助凝

表 1 脱乙酰壳多糖的凝聚作用对蔬菜罐头生产废水悬浮固体量和 COD 的影响

废水来源	脱乙酰壳多糖加入量 mg/l	分离方法	悬浮固体含量			COD		
			原水 mg/l	出水 mg/l	去除率 %	原水 mg/l	出水 mg/l	去除率 %
蔬菜 装罐机	5*	重力沉降	1747	125	93	1700	1530	10
蔬菜 总排水	10	重力沉降	143	15	90	—	—	—
菠菜	20	重力沉降	298	29	90	—	—	—
西班牙甘椒 去皮	40	重力沉降	248	10	96	—	—	—
西班牙甘椒 去核	10	重力沉降	32	5	84	—	—	—
西班牙甘椒 总排水	30	重力沉降	75	8	89	—	—	—
青豆 漂洗机	5**	重力沉降	116	6	95	—	—	—

* 表示另加入 NJAL-240 10mg/l 和明矾 40mg/l

** 表示另加入 CaCl_2 80mg/l

表 2 脱乙酰壳多糖的凝聚作用对某些食品工业废水悬浮固体量和 COD 的影响

废水来源	脱乙酰壳多糖加入量 mg/l	分离方法	悬浮固体含量			COD		
			原水 mg/l	出水 mg/l	去除率 %	原水 mg/l	出水 mg/l	去除率 %
家禽 ^[6] 加工	5	重力 沉降	361	20	94	1240	1080	13
家禽 ^[6] 加工	5	气浮	503	210	58	1400	880	37
蛋去壳 ^[7]	150*	气浮	1930	177	91	29000	11000	62
肉罐头 ^[8]	30	重力 沉降	465	49	89	1800	800	55
虾肉生产 ^[8]	10**	重力 沉降	2808	178	94	6500	1560	76
虾肉生产 ^[8]	10**	气浮	1900	33	98	3200	280	92
水果蛋 糕加工 ^[8]	2	重力 沉降	522	33	94	3150	1660	47
干酪 乳清 ^[9]	53	重力 沉降	2470	198	92	68500	65760	4

* 另加入 Betz1130 10mg/l

** 另加入 WT-3000 5mg/l

剂)进行了含蒙脱土或高岭土水样的凝聚试验。发现凝聚效果均比用聚丙烯酰胺混凝剂的效果好。

二、果蔬罐头生产废水的处理

Bough^[4]以 10 mg/l 脱乙酰壳多糖和 15 mg/l NJAL-240 (卡拉胶)处理蔬菜洗涤水,使浊度从原来的 85 下降至 8.7,下降率为 90%。悬浮固体量从 1624mg/l 减小至 6mg/l,

去除率为 99%。COD 从 2394 mg/l 下降至 915 mg/l,去除率为 62%。利用脱乙酰壳多糖处理某些果蔬罐头生产废水效果见表 1。

三、蛋白质的回收

脱乙酰壳多糖对蛋白质有很强的凝聚作用,因此是从液体中分离和回收蛋白质的有效混凝剂。

在鱼罐头生产中,高速离心分离不能使混浊的鱼汁变清。但当把 0.5% 脱乙酰壳多糖的乙酸溶液(乙酸浓度为 0.3%)加到鱼汁中后,由于蛋白质迅速凝聚,鱼汁变成澄清的液体,凝聚下来的鱼屑亦由此得以回收^[5]。

脱乙酰壳多糖可以被用来分离提取大豆豆浆中的蛋白质制大豆蛋白,提取率达 99%。

脱乙酰壳多糖还可用以从脱脂乳(蛋白质含量约 3%)制取酪蛋白。500 份脱脂乳,加入 100 份 1% 脱乙酰壳多糖的乳酸水溶液,离心分离后,得含水量为 73% 的酪蛋白 53 份。

Bough 等对食品工业废水中蛋白质的分离和回收做了大量工作,部分结果如表 2。

凝聚物的近似组成^[10]由表 3 列出。凝聚物中蛋白质含量较高,在 30%—70% 之间,可用作饲料。

表 3 凝聚物的近似组成(%)

废 水	蛋 白 质	脂 肪	灰 份
家禽加工	54	29	4
蛋去壳	40	40	6
肉罐头	41	17	11
虾肉生产	32	—	—
水果蛋糕加工	13	—	2
干酪乳清	75	0.2	10

Bough^[8]曾对脱乙酰壳多糖与 21 种市售合成聚电解质回收蛋白质的能力进行过比较。混凝剂用量均为 10 mg/l, pH 6—7。发现虾加工废水用脱乙酰壳多糖处理后,浊度下降至 10,而用所有合成聚电解质处理,浊度仅下降至 30。

Johnson 等^[11]亦用脱乙酰壳多糖处理虾、蟹和鲑鱼加工废水。经旋流池、凝聚和脱水等处理后,总固体去除率几乎都达到 100%。

四、污 泥 脱 水

工业废水处理时产生的污泥比重仅为 0.95%—1.04%,污泥中悬浮固体含量只有

0.5%—3.5%,仅用离心、真空过滤等普通机械分离方法进行污泥脱水,很难取得满意的结果。近年来,利用脱乙酰壳多糖以及其他聚电解质作为混凝剂帮助污泥脱水,已经取得不同程度的成功。

Asano 等^[12]用商品名称为 Flonac 的脱乙酰壳多糖对厌氧消化污泥进行脱水处理,混凝剂加入量(以污泥中悬浮固体含量计,下同)为 0.7%—1.5%。污泥经凝聚和离心分离后,96% 以上的悬浮固体分离出来形成含水量为 65%—75% 外观干燥的污泥饼。用 0.6%—1.4% 的混凝剂处理混合污泥(厌氧消化污泥和活性污泥的混合物)时,污泥中悬浮固体的 96% 以上可以分离出来。污泥饼的水含量为 75%—83%。活性污泥是较难脱水的污泥,当混凝剂的加入量为 0.8%—2.2% 时,悬浮固体的分离量仍达 96%。污泥脱水时若不加入脱乙酰壳多糖,从污泥中离心分离出来的悬浮固体量不足 60%。

对于啤酒厂废水生化处理时产生的活性污泥,Bough 等^[13]亦曾用脱乙酰壳多糖进行过脱水处理。混凝剂的加入量为 0.6%—0.8%,用 Sharples BD-1 型连续式离心机分离凝聚物。结果,悬浮固体的分离量为 95%。

在聚合氯化铝存在下,用脱乙酰壳多糖帮助污泥脱水效果更好。古森尧喜^[14]对面包酵母厂废水生化处理所产生的活性污泥作脱水试验时,11 悬浮固体含量为 1.28% 的污泥先加入 100 ppm 聚合氯化铝,后加入 100 ppm 1% 的脱乙酰壳多糖的乙酸溶液。污泥过滤后得到浊度为 1.1 的滤液 152 ml。而仅加入脱乙酰壳多糖(200 ppm),得到浊度为 8.4 的滤液量 65 ml。

井上洁^[15]曾提出污泥电解脱水法。以脱乙酰壳多糖和 5-羟基-4, 5-二羧酸十五酸盐为混凝剂。Pt 电极(阳)和石墨电极(阴)在直流电 30 V 条件下工作。污泥中的悬浮固体在电解开始后一、二秒钟即附着在阳极上。悬浮固体含量可从原来的 1300 ppm 减小至

34 ppm.

脱乙酰壳多糖除上述几方面的应用研究外,东久保祯治^[16]曾用之于蔗糖汁的净化.先将糖汁加热至 100℃,再用消石灰调 pH 至 7.4,然后徐徐加入 0.5% 的脱乙酰壳多糖.数十秒钟后,凝聚物即开始形成.再稍加静置,上层即得到 9 份(体积)澄清的糖汁,下层得到 1 份(体积)沉淀物.伊东祐四等^[17]在处理废糖蜜中,先使之加热至 80℃,然后加入 20% 丹宁酸水溶液,充分搅拌后再加入 0.5% 的脱乙酰壳多糖.废糖蜜经上述处理后,油度的下降率为 95%.篠田勝郎等^[18]在 pH 3.6 的条件下,用 5 ppm 的脱乙酰壳多糖和 10 ppm 的卡拉胶钠处理大米加工厂的淀粉废水.淀粉含量从原来的 2200 ppm 减小至 35 ppm. Nigam 等^[19]用脱乙酰壳多糖回收稳定塘水体中的急尖栅藻,回收率达 96.5%.能量消耗比单纯用离心机回收减少约 85%.

综上所述,脱乙酰壳多糖作为混凝剂所起的作用是多方面的.它显示出的凝聚能力与其荷电性、结构和分子量有密切关系^[8].

前已述及,脱乙酰壳多糖是高分子量的多糖,具有长的直链型结构,因此,表面积较大,活性较高.当与悬浮固体接近时,即被迅速吸附而粘接在后者的表面上.先是多糖链上的某个链节占据悬浮固体表面的一个或数个吸附位,尔后其余部分又结合到另一固体表面的空白吸附位,结果形成悬浮固体之间的“化学架桥”,最后呈分散状态的悬浮固体为多糖分子所缠绕形成网状结构,成为大的凝聚体而下沉.多糖分子链上的阳离子活性基团对凝聚作用亦有重要影响.除发挥压缩双电层作用外,对“化学架桥”的空间范围也起显著作用.

离子型聚电解质一般兼有化学架桥以及电中和凝聚两种作用.对于高分子量的聚电解质来说,则以化学架桥产生凝聚为主^[20].

蛋白质是两性物质.在食品工业中蛋白质形成带负电的颗粒.阳离子型混凝剂的加

入可以有效地中和蛋白质表面的电荷使之凝聚下沉.因此,脱乙酰壳多糖对蛋白质的凝聚能力比较强.

脱乙酰壳多糖的凝聚作用与许多因素有关,尤其与分子量有关,但关系较复杂^[21,22].

脱乙酰壳多糖的分子量取决于制备时原料(虾壳、蟹盖)的来源、脱钙脱蛋白质脱乙酰基的方法和条件以及其他试验条件, Bough 等^[21]、Wu 等^[22]在这方面已做了不少研究.但由于上述因素与分子量的关系、分子量与不同废水的处理效率之间的关系比较复杂,要完全弄清这一问题,尚需进行更多的工作.

脱乙酰壳多糖的价格与原料来源、生产方法、产地等因素有关. Flonac 的价格为 4.33—5.00 \$/kg (Johnson^[23]、Perceval^[24]以及 Murray^[25]各自的估算结果均为 4—5 \$/kg),比合成阳离子聚电解质的价格 5.00—6.67 \$/kg 低.因此, Asano^[12]认为脱乙酰壳多糖用于污泥脱水在经济上应是可行的.但 Allan 等^[1]报道的价格较高,为 4.4—11 \$/kg. Johnson 等^[11]报道的生产成本达到 22 \$/kg.根据 Perceval 的结果可以认为,成本高的主要原因是脱乙酰基的费用高.因此, Johnson 等建议将化学方法脱乙酰基改变为微生物法脱乙酰基以降低混凝剂的价格.

关于脱乙酰壳多糖的毒性,一般认为它无毒,可以安全地用于食品工业^[26].但是,也有人述及,脱乙酰壳多糖具有低毒性^[12,27]. Bough^[10]曾用大鼠作了毒性试验.发现当饲料中混凝剂加入量超过 15 % 时,大鼠的肝、脾、肾等脏器以及血液、血浆均有一些变化.用含淀粉和酪蛋白的废水经脱乙酰壳多糖处理后的凝聚物喂养大鼠时,结果类似. Arai^[28]用小鼠作的试验也提供了一致的证据. Asano 等^[12]用小鼠作的半致死量毒性试验,测知 Flonac 属低毒,其 LD₅₀ 为 14—16 g/kg 鼠重,约为合成聚电解质的 1/10.而 Asano 等^[12]证实, Flonac 在泥土环境中比某些合成聚电

质更容易生物降解。但是,为了获取足够的动物安全性试验数据,还应用鸡、猪、羊、牛等进行较全面的毒性评价试验^[10]。

Flonac 由于对污泥脱水特别有效,在泥土环境中能迅速进行生物降解以及技术经济指标合理等原因,近年来,在日本已广泛用于污泥脱水^[12]。在美国亦已用于城市废水处理^[29]。目前,由于脱乙酰壳多糖的动物安全性试验(此项试验很费时费钱)尚有待取得公认肯定的结果。因此,估计在短期内还不可能被直接用作食品添加剂或在食品加工过程中使用^[29]。基于同样的理由,也鲜能用作饲料添加剂^[10,11]。考虑到脱乙酰壳多糖的价格,如果又不能从回收副产物得到收益,处理费用必然偏高。但即便如此,这一混凝剂除可用于污泥脱水外,也有可能用于悬浮固体含量高、亟待治理的废水,如某些食品工业废水的一级处理^[10]。这样可减轻二级处理的负荷,也可减轻排污费缴纳人的负担。

参 考 文 献

- [1] Allan, G. G., et al., *Proceedings of the First International Conference on Chitin and Chitosan*, MIT-SG-78-7, ed. R. A. A. Muzzarelli, E. R. Pariser, Cambridge, USA, MIT Sea Grant Program, 1978.
- [2] USP 3533940.
- [3] 蒋挺大等, 环境化学, 3(4), 31(1984).
- [4] Bough, W. A., *J. Food Sci.*, 40, 297 (1975).
- [5] Fujita, T., 特許公报, 昭 47-01633.
- [6] Bough, W. A. et al., *Poultry Sci.* 54, 992 (1975).
- [7] Bough, W. A., *Poultry Sci.*, 54, 1904 (1975).
- [8] Bough, W. A., *Process Biochem.*, 11 (1), 13 (1976).
- [9] Bough, W. A. et al., *J. Dairy Sci.*, 59, 1874 (1976).
- [10] Bough, W. A. et al., *Proceedings of the First International Conference on Chitin and Chitosan*, MIT-SG-78-7, ed. R. A. A. Muzzarelli, E. R. Pariser, Cambridge, USA, MIT Sea Grant Program, 1978.
- [11] Johnson, Ronald A., et al., *J. WPCF*, 56 (8), 970 (1984).
- [12] Asano, Takashi, et al., *Proceedings of the First International Conference on Chitin and Chitosan*, MIT-SG-78-7, ed. R. A. A. Muzzarelli, E. R. Pariser, Cambridge, USA, MIT Sea Grant Program, 1978.
- [13] Bough, W. R. et al., *Proc. Sixth Nat'l. Symp. on Food-Processing Wastes*, U. S. Environmental Protection Agency, 1977.
- [14] 古森堯喜, 公開特許公報, 昭 51-60677.
- [15] 井上潔, 公開特許公報, 昭 52-151680.
- [16] 東久保禎治, 公開特許公報, 昭 52-57342.
- [17] 伊東祐四等, 公開特許公報, 昭 54-110338.
- [18] 篠田勝郎等, 公開特許公報, 昭 54-73463.
- [19] B. P., Nigam, et al., *Arch. Hydrobiol.*, 78, 378 (1980).
- [20] 王兆熊等, 化工环境保护和三废治理技术, 第 404 页, 化学工业出版社, 北京, 1984 年.
- [21] Bough, W. A. et al., *Biochem. Bioeng.*, 20, 1945 (1978).
- [22] Wu, A. C. M. et al., *ibid*, 20, 1957 (1978).
- [23] Johnson, Edwin Lee et al., *Proceedings of the First International Conference on Chitin and Chitosan*, MIT-SG-78-7, ed. R. A. A. Muzzarelli, E. R. Pariser, Cambridge, USA, MIT Sea Grant Program, 1978.
- [24] Perceval, Perer M. *ibid*.
- [25] Murray, Albert E., et al., *ibid*.
- [26] Muzzarelli, R. A. A. *Chitin*, Oxford, Pergamon Press, 1977.
- [27] 严俊, 化学通报, 11, 26(1984).
- [28] Arai, K. et al., *Bull. Tokai Reg. Fish. Res. Lab.*, 56, 89 (1968).
- [29] Muzzarelli, R. A. A. *Carbohydr. Res.*, 3(1), 53 (1983).

空气生物学概述及其进展

车 凤 翔

(军事医学科学院微生物流行病学研究所)

空气生物学 (Aerobiology) 是集中研究 室内外空气微生物传播规律的科学, 在空气