

天然沸石负载壳聚糖对陈醋的澄清作用

李增新, 段春生, 薛淑云
(青岛大学师范学院化学系 山东 青岛 266071)

摘要: 根据天然沸石上可以吸附阳离子, 壳聚糖在酸性溶液中带有正电荷的特性, 将 120 目天然沸石与 90% 脱乙酰度壳聚糖的 0.5% 醋酸溶液按 1:1.2 质量比混合制成制成固体澄清剂, 用其处理陈醋。最佳工艺条件是: 陈醋中澄清剂添加量 1.5%、作用时间 5min、作用温度为室温; 得到了黑紫色、透明的高档陈醋, 且放置 6 个月无沉淀。产生的滤泥作为农田肥料和动物饲料添加剂, 对环境无污染。

关键词: 陈醋; 壳聚糖; 天然沸石; 澄清; 吸附

Clari fication of Natural Zeolite Attached by Chitosan to Aged Vinegar

LI Zeng-xin, DUAN Chun-sheng, XUE Shu-yun
(Department of Chemistry, Teachers' College, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: According the properties of natural zeolite and chitosan, a solid adsorbent was made from natural zeolite and chitosan. 120mm natural zeolite was added in chitosan slurry of 90% the degree of deacetylation to prepare adsorbent which mass ratio is 1:1.2. The adsorbent can be used to treat aged vinegar. The optimal operation conditions are: the adsorbent amount of addition 1.5%, mixing time 5min, at room temperature. After treated by the adsorbent, the vinegar was easily filtered and had a high quality with amber color and transparency. The vinegar product could be stored for 6 months without any sediment problem. The filtrate slurry can be used for fertilizer and feed additive without environmental pollution.

Key words: aged vinegar; chitosan; natural zeolite; clarification; adsorption

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2006)10-0126-03

传统、正宗的老陈醋是以高粱、大麦、豌豆为原料, 经过磨、淋、熏、蒸等复杂的酿造过程之后, 再辅之以“夏伏晒、冬捞冰”的陈放过程, 使醋中的杂质沉淀, 水分通过蒸发或结冰析出, 使醋的浓度越来越高。老陈醋的色泽黑紫、清亮, 闻之香酸, 食之口味醇厚、绵甜、柔和。除佐餐佳品外, 还具有美容、保健、养胃的作用, 对人体健康有益。但由于发酵法生产陈醋的周期短、发酵不完全, 原辅料中的淀粉、蛋白质、纤维素、半纤维素、脂肪、果胶、木质素、多肽等大分子降解不完全, 会影响陈醋的澄清度。另外在陈醋储存过程中, 这些成分还会逐渐凝集而产生沉淀。因此, 市场上销售的陈醋瓶底一般都有一层沉淀或粘稠状物, 造成产品体态不透明、无光泽。这些现象降低了陈醋的感官质量。有效且高效解决食醋的菌、浊和储藏期的问题一直是酿造界关注的焦点。传统的各种澄清食醋的方法总存在一些缺点: 自然沉降法处理历时长且效果差; 加沉淀剂法处理会影响食醋风味; 板框过滤法处理对设备、动力和人力均有要

求; 离心分离法不易工业化等^[1]。

天然沸石是一族架状结构的、多孔含水的铝硅酸盐矿物, 具有良好的吸附性能和离子交换特性。壳聚糖(CTS)是甲壳素的脱乙酰基产物, 其大分子链上含有众多氨基和羟基, 对金属离子、染料分子、极性有机化合物、蛋白质等具有良好的吸附、絮凝作用, 但壳聚糖在酸性溶液中容易流失, 可操作性差。以天然沸石为载体, 用天然沸石负载壳聚糖, 制成固体吸附剂, 用于海盐苦卤的絮凝和脱色效果良好^[2]。本文根据天然沸石可以吸附阳离子, 壳聚糖在酸性溶液中带有正电荷的特性, 用天然沸石负载壳聚糖, 避免了壳聚糖在酸性条件下的流失, 用其制成的澄清剂处理陈醋, 沉降时间短、容易过滤, 可以得到琥珀色、透明的产品, 放置 6 个月无沉淀。另外, 壳聚糖含有大量的氨基、乙酰氨基、羟基, 是一种无毒、无副作用的天然高分子螯合剂, 可以螯合铬、铁、铜、钴、镍等金属离子, 从而避免了陈醋中产生单宁铁类物质, 效果良好^[3]。

1 材料与amp;方法

收稿日期: 2006-08-12

作者简介: 李增新(1957-)男, 教授, 在职博士, 主要从事环境化工研究。

1.1 材料

1.1.1 原料

山西陈醋(袋装);120目斜发沸石 青岛莱西地矿公司;脱乙酰度为85%、90%、95%的壳聚糖 青岛海普生物技术有限公司。

1.1.2 试剂

99% 醋酸(分析纯)。

1.1.3 仪器设备

CJJ79磁力搅拌器 上海南汇电讯器材厂;722-分光光度计 上海光学仪器厂;PHS-3C型数字式酸度计 上海精密科学仪器有限公司;WD900B 微波炉 广东顺德格兰仕电器公司;LD4-2A型低速离心机 北京医用离心机厂;AE100S 电子分析天平。

1.2 方法

1.2.1 天然沸石负载壳聚糖澄清剂制备

分别用5%的醋酸溶液缓慢溶解脱乙酰度为85%、90%、95%的壳聚糖,配制成0.5%的壳聚糖溶液。用60ml此溶液将50g天然沸石调成糊状,使之充分浸润。将此糊状物置于微波炉中,加热干燥,研细,过100目筛,即得天然沸石负载壳聚糖澄清剂。

1.2.2 陈醋澄清方法

取100ml陈醋,加入一定量天然沸石负载壳聚糖澄清剂,磁力搅拌器快速搅拌5min,以定性滤纸抽滤,即得到透明、无沉淀陈醋。

2 结果与分析

2.1 不同壳聚糖脱乙酰度对陈醋澄清效果的影响

一般来说,随着壳聚糖脱乙酰度的增大,壳聚糖分子上游离氨基的数量增多,在酸性溶液中壳聚糖正离子数亦增多。这样使得天然沸石对壳聚糖的负载量必然增加,对陈醋的澄清效果会增大。但是,由于壳聚糖与天然沸石的结合是内部结构结合,可能会由此改变天然沸石的性质,即壳聚糖分子进入天然沸石主要结构单元硅氧四面体的孔隙,并撑大了层间距,因而增强了天然沸石的吸附能力,也会使陈醋澄清效果增大。因此,壳聚糖脱乙酰度的增大,对脱色率的影响可能并不显著。另外,由于85%脱乙酰度壳聚糖不易溶解、95%脱乙酰度壳聚糖的价格比较高,而90%脱乙酰度壳聚糖既易于溶解、价格又适中,故选择90%脱乙酰度壳聚糖较为适宜。

2.2 澄清剂添加量对陈醋色泽改变的影响

将天然沸石负载壳聚糖澄清剂直接加入到陈醋中,搅拌5min,将处理后的陈醋的透明度以透光率表示,在585nm处调节未处理陈醋的透光率为零,用722-分光光度计测定陈醋的透光率。结果见表1。

表1 天然沸石负载壳聚糖澄清剂添加量对陈醋色泽的影响
Table 1 The effect of addition amount of clarifying absorbent on aged vinegar color

澄清剂与陈醋比例	0	0.5	1	1.5	2	2.5
透光率T(%)	0	12.5	14.3	19.5	25.8	23.6
色泽改变	无	无	无	不明显	轻微	少量

由于天然沸石负载壳聚糖具有吸附脱色作用,其添加量对陈醋色泽的改变有一定的影响。当澄清剂的添加量为1.5%时,色泽改变不明显,这是因为陈醋色泽较深,少量澄清剂的加入不会引起色泽明显改变。

2.3 澄清剂添加量对陈醋沉淀效果的影响

将天然沸石负载壳聚糖澄清剂直接加入到陈醋中,其添加量对沉淀和悬浮物的去除有比较大的影响。取100ml陈醋,加入一定量澄清剂,搅拌5min,抽滤;常温保存6个月,观察沉淀状况。结果见表2。

表2 天然沸石负载壳聚糖澄清剂添加量对陈醋澄清效果的影响
Table 2 The effect of addition amount of clarifying absorbent on aged vinegar clarification

澄清剂与陈醋比例	0	0.5	1	1.5	2	2.5
透光率T(%)	0	12.5	14.3	19.5	25.8	23.6
常温保存6个月沉淀状况	有	有	少量	无	无	无
pH值	3.8	3.7	3.8	3.8	3.8	3.8
滋味	含糊酸味	含糊酸味	显明酸味	同3号	同3号	同3号
气味	基本相同					

由表1可见,天然沸石负载壳聚糖澄清剂的添加量为1.5%时(即100ml陈醋中添加1.5g澄清剂),即可以得到澄清、透明的陈醋。随着天然沸石负载壳聚糖澄清剂添加量的增大,酸度基本没有变化。另外由于澄清剂吸附去除了陈醋中的蛋白质,陈醋的特有酸味得以突出,但并未因此产生强烈刺激滋味。

2.4 搅拌时间对陈醋澄清效果的影响

取100ml陈醋,加入1.5g天然沸石负载壳聚糖澄清剂,磁力搅拌器快速搅拌一定时间,抽滤。结果见图1。

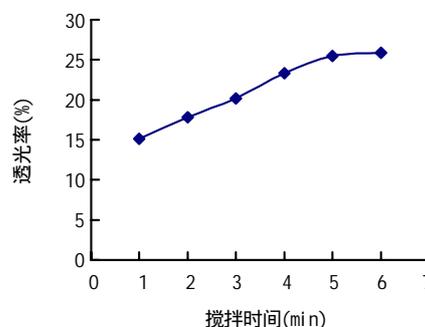


图1 搅拌时间对澄清效果的影响
Fig.1 Impact of stirring time to clarifying effect

从图1可见,搅拌3min即可使天然沸石负载壳聚糖澄清剂与陈醋中的絮状物充分接触,使其沉降,得

玉米多孔淀粉颗粒结构及性质的研究

徐忠¹, 缪铭², 刘明丽¹, 张海华¹

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院 黑龙江 哈尔滨 150076;

2. 江南大学食品学院 江苏 无锡 214036)

摘要: 多孔淀粉是生淀粉酶在低于淀粉糊化温度下水解各种淀粉形成的一种中空的可变性淀粉。作为一种高效、无毒、安全的新型有机吸附剂被广泛用于食品、医药、农业、化妆品、造纸等行业。本文探讨原淀粉被生淀粉酶水解后颗粒结构和性质的变化, 为多孔淀粉工业化生产和拓宽其应用范围提供一定的理论依据。采用比表面积分析仪、扫描电镜、X射线衍射分析和差热分析等测试方法对酶解前后的玉米淀粉颗粒进行结构和性能分析。通过BET法测定的多孔淀粉的比表面积、比孔容大小均比原淀粉增大, 淀粉颗粒表面呈蜂窝状, 孔密度均一, 结晶度提高, 糊化温度范围变窄, 但是吸热焓无显著变化。原淀粉通过生淀粉酶在低于淀粉糊化温度下水解得到的多孔淀粉缓释载体, 其颗粒结构及性质均发生了变化。

关键词: 玉米多孔淀粉; 比表面积; 颗粒形貌; 结晶度; 热焓特性

Study on the Granule Structure and Properties of Corn Porous Starch

XU Zhong¹, MIAO Ming², LIU Ming-li¹, ZHANG Hai-hua¹

(1. College of Food Engineering, Harbin Commercial University, Harbin 150076, China;

2. School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Porous starch, a new type of modified starch with hollow, can be produced by hydrolyzing various raw starches

收稿日期: 2006-08-22

基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(10541076)

作者简介: 徐忠(1965-), 男, 教授, 博士, 研究方向为谷物与淀粉加工技术。

到的陈醋澄清、透明, 呈琥珀色。

2.5 温度对陈醋澄清效果的影响

在2.2的实验条件下, 分别在25℃左右和45℃左右的温度下进行实验, 得到陈醋的透光率为26.3%、26.8%。由此可见透光率随着温度升高而变化的幅度比较小, 约为3%。因此, 选择在室温下澄清处理即可。

2.6 滤泥的综合利用

用天然沸石负载壳聚糖处理陈醋后可得到约2%(G/V)的滤泥, 滤泥中含有大量无机物和蛋白质等有机成分。由于天然沸石、壳聚糖均为天然产物环境友好材料, 故这部分滤泥无毒无害, 不会污染环境, 对于滤泥的综合利用可以考虑作为农田肥料, 用以改良土壤, 也可以探讨其作为动物饲料添加剂的价值。

3 结论

3.1 以壳聚糖、天然沸石等为原料制成天然沸石负载壳聚糖澄清剂, 清除陈醋中浑浊物、沉淀物。最佳工艺条件是: 120目天然沸石与90%脱乙酰度壳聚糖的0.5%醋酸溶液按1:1.2质量比混合制成澄清剂, 陈醋中澄清剂添加量1.5%、作用时间5min、作用温度为室温, 对陈醋的澄清效果较好。

3.2 研制的天然沸石负载壳聚糖澄清剂无毒、无害, 产生的滤泥作为农田肥料和动物饲料添加剂, 对环境无污染。

参考文献:

- [1] 李增新, 王彤. 天然沸石负载壳聚糖用于苦卤脱色的研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(5): 47-49.
- [2] 黄仲华, 殷小平. 食醋生产问答(第一版)[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 184-192.
- [3] 马勇, 王恩德, 邵悦, 等. 膨润土负载壳聚糖对陈醋的澄清作用[J]. 中国酿造, 2004, (1): 15-16.