

壳聚糖-活性炭复合物水冲前后吸附性 及其抑菌性能的研究*

孙涛¹ 张妮¹ 伍海晖² 王蔚然² 王允绍¹ 李晓晖^{1#}

(1. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306; 2. 飞利浦(中国)投资有限公司, 上海 200233)

摘要 将3种不同分子量(Mw)壳聚糖(50 000、100 000及高分子量(粘度为50~800 mPa·s))分别与活性炭制成壳聚糖-活性炭复合物。考察自来水冲洗前后,壳聚糖-活性炭复合物的吸附性能及其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌抑制性能的变化。结果表明,经水流冲洗后,3种壳聚糖制备的壳聚糖-活性炭复合物的吸附性能上升,而抑菌性能下降;其中,高分子量壳聚糖制备而成的壳聚糖-活性炭复合物对两种细菌仍有较强的抑制能力。即高分子量壳聚糖制备而成的壳聚糖-活性炭复合物更适于在实际水处理中应用。

关键词 壳聚糖 活性炭 吸附性 抑菌性

The adsorption property and antibacterial activity of CTS-AC complex before and after the water flushing SUN Tao¹, ZHANG Ni¹, WU Haihui², WANG Weiran², WANG Yunshao¹, LI Xiaohui¹. (1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306; 2. Philips (China) Investment Co., Ltd., Shanghai 200233)

Abstract: Three kinds of chitosan-activated carbon complexes (CTS-AC) were prepared by 3 chitosan with different molecular weight. The absorption capacity and the antibacterial activity of activated carbon (AC), CTS-AC and CTS-AC after water flushing (CTS-AC-H₂O) on E. coli and Staphylococcus aureus were evaluated and compared. The results showed that the adsorption capacities of CTS-AC increased while its antibacterial activities decreased after water flushing. The CTS-AC prepared by high molecular weight chitosan (viscosity was 50-800 mPa·s) had the best antibacterial activity on E. coli and Staphylococcus aureus. This kind of CTS-AC was more suitable for the application in water treatment.

Keywords: chitosan; activated carbon; adsorption property; antibacterial activity

在饮用水处理中,活性炭是常用净水剂^[1]。尽管活性炭可吸附水中大部分可溶性有机污染物及微生物。但活性炭本身无抑菌性能,其潮湿的吸附表面和活性孔隙均为微生物的生长滋生提供了理想的环境,使活性炭本身成为微生物污染源,从而影响了净化水质的效果^[2]。壳聚糖是一种直链型的天然高分子有机物,其分子内含有的一OH和一NH₂等活性基团,具有较好的抑菌活性,被广泛应用于水处理中^[3-4]。壳聚糖-活性炭复合物兼具壳聚糖与活性炭的优点和特性,使其在水处理领域展现出巨大的应用潜力,逐步被人们重视并成为研究热点^[5]。然而,随着在水处理中使用时间的延长,壳聚糖的降解和吸湿溶胀特性导致壳聚糖-活性炭复合物在实际水处理过程中存在着壳聚糖被洗脱的问题,进而影响了复合物的稳定性、吸附性及抑菌性能^[6]。笔者将活性炭与3种不同分子量

壳聚糖制备成壳聚糖-活性炭复合物,评价了用水冲洗前后3种复合物吸附性能与抑菌性能的变化,同时考察了壳聚糖分子量对复合物上述性质变化的影响,为壳聚糖-活性炭复合物应用于实际饮用水处理提供参考与借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

亚甲基蓝,生物染色剂;3种分子量(Mw)壳聚糖(50 000、100 000、高分子量(粘度为50~800 mPa·s));活性炭;冰醋酸、NaOH、丙酮、乙醇均为分析纯;平板计数培养基:营养琼脂。

1.2 仪器设备

UV-2000紫外分光光度计;pH-2型酸度计;电子天平;磁力搅拌器;台式恒温振荡床;S3400扫描电镜;隔水式恒温培养箱;高压灭菌锅;超净工作台。

第一作者:孙涛,女,1970年生,博士,副教授,主要从事天然多糖的改性及其多功能化研究和壳聚糖在水处理方面应用的研究。#通讯作者。

*上海市科委工程中心和飞利浦(中国)投资有限公司企业合作开发资助项目(No. 11DZ2280300)。

1.3 壳聚糖-活性炭复合物的制备

分别将 0.100 0 g 3 种不同分子量壳聚糖分别溶于 2% (质量分数) 的醋酸溶液, 加入 1.000 0 g 活性炭, 搅拌 1 h。逐滴滴入适量 NaOH 使壳聚糖析出, 同时调节 pH 至 10.5。然后抽滤, 并用去离子水多次洗涤, 干燥, 得到壳聚糖-活性炭复合物, 分别记为 CTS-AC (Mw: 50 000)、CTS-AC (Mw: 100 000) 及 CTS-AC (高)。

1.4 水冲壳聚糖-活性炭复合物

活性炭用于水处理时, 每千克活性炭可以处理约 12 m³ 水^[7], 即 12 L/g。本研究自来水用量为 15 L/g, 以 1/3 L/min 的流速分别冲洗 3 种壳聚糖-活性炭复合物。然后在 60 ℃ 下干燥, 得到 3 种水冲壳聚糖-活性炭 (CTS-AC-H₂O) 复合物, 分别记为 CTS-AC-H₂O (Mw: 50 000)、CTS-AC-H₂O (Mw: 100 000) 及 CTS-AC-H₂O (高)。

1.5 壳聚糖-活性炭复合物吸附性能测试

配制一系列不同浓度的亚甲基蓝溶液, 用分光光度法进行测定。根据吸光度与浓度的关系, 绘制标准曲线^[8]。

在 250 mL 质量浓度为 12 mg/L 的亚甲基蓝溶液中分别加入 0.010 0 g 壳聚糖-活性炭复合物及经水流冲洗后的壳聚糖-活性炭复合物, 在室温下振荡至平衡, 用分光光度计在 665 nm 波长下测定吸光度, 并计算平衡吸附量 Q , 公式如下^[9]:

$$Q = V \times (c_0 - c) / M \quad (1)$$

式中: Q 为活性炭吸附量, 即单体质量吸附剂所吸附的物质质量, mg/g; V 为亚甲基蓝溶液体积, L; c_0 为吸附前溶液中亚甲基蓝的质量浓度, mg/L; c 为吸附后溶液中亚甲基蓝的质量浓度, mg/L; M 为壳聚糖-活性炭复合物或水冲壳聚糖-活性炭复合物的质量, g;

1.6 壳聚糖-活性炭复合物抑菌性能测试

检测菌种为大肠杆菌和金黄色葡萄球菌。用接种环从营养琼脂培养基上取少量 (刮 1~2 环) 新鲜细菌, 加入营养肉汤培养液中, 培养 16 h, 用生理盐水做 10 倍递增稀释液, 选择菌数为 $5.0 \times 10^6 \sim 10.0 \times 10^6$ cfu/mL 的稀释液作为试验用菌液。

抑菌性能测试根据《抗菌塑料 抗菌性能试验方法和抗菌效果》(QB/T 2591—2003) 进行。取 0.2 g 制备的活性炭-壳聚糖复合物, 加在 40 mL 试用菌液中, 37 ℃ 放置 12 h, 同时设阴性对照样品 (不加复合物)、活性炭对照样品 (加入 0.2 g 活性炭), 实验结束充分摇匀后, 取一定量稀释后涂布于营养琼脂培养基中, 在 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下培养 12 h 活菌计数, 按《食

品微生物学检验 菌落总数测定》(GB 4789. 2—2010) 测定活菌数。以上试验重复两次。

抑菌率计算公式为:

$$R = (B - C) / B \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为抑菌率, %; B 为空白对照样品平均回收菌数, cfu/mL; C 为活性炭-壳聚糖复合物平均回收菌数, cfu/mL。

1.7 电镜实验

将活性炭及水冲前后壳聚糖-活性炭复合物 (Mw: 50 000) 样品烘干, 放入样品室, 采用扫描电镜 (SEM) 获取样品的照片。选择电压为 5.00 kV。

2 结果与分析

2.1 壳聚糖-活性炭复合物 (Mw: 50 000) 水冲前后的吸附性能及抑菌性能

2.1.1 壳聚糖-活性炭复合物 (Mw: 50 000) 水冲前后的吸附性能

用 15 L/g 水冲洗 3 种壳聚糖-活性炭复合物, 其中壳聚糖-活性炭复合物 (Mw: 50 000) 水冲前后吸附性能的变化如图 1 所示。随着吸附时间的延长, 活性炭及其复合物的吸附量提高呈先快后慢的变化趋势, 约至 70 h 后几乎达到饱和。其中, 活性炭的吸附性能最强, 壳聚糖-活性炭复合物的吸附性能最差, 对亚甲基蓝的饱和吸附量约为 85 mg/g。产生这种现象的原因可能是, 活性炭被壳聚糖包裹后, 其表面具有吸附性的孔隙会被壳聚糖分子覆盖而影响了活性炭对亚甲基蓝分子的吸附。而经水流冲洗后, 其饱和吸附量有所上升, 从 85 mg/g 上升至

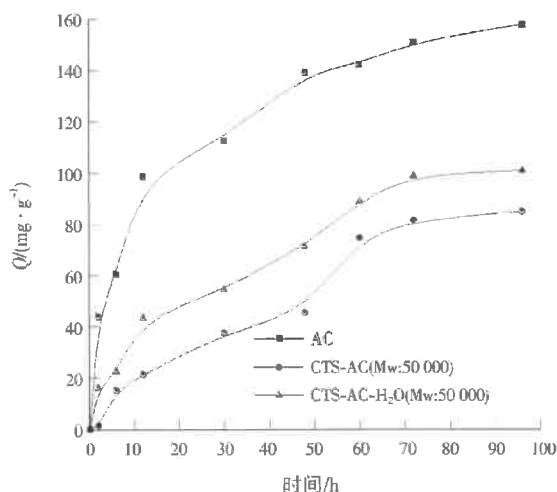


图 1 壳聚糖-活性炭复合物水冲前后的吸附性能
Fig. 1 The adsorption property of AC and CTS-AC complex (molecular weight 50 000) before and after water flushing

101 mg/g。这可能是由于壳聚糖具有一定的溶胀性。水冲后,吸附在活性炭表面的部分壳聚糖分子会被水流洗脱,使得活性炭表面的活性孔隙增多,因此复合物的吸附性能上升。

2.1.2 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000)水冲前后的抑菌性能

壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000) 经水流冲洗前后抑菌性能的变化如表 1 所示。活性炭对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率分别为 16.10%和 44.59%,这主要是由于活性炭对微生物的吸附性能所致^[10]。尽管壳聚糖-活性炭复合物的吸附性能骤降,对亚甲基蓝的饱和吸附量由 158 mg/g 下降至 85 mg/g。但复合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制效果却得到显著增强,对两种微生物的抑制率分别达到 93.65%和 100.00%。这主要源于壳聚糖的抑菌性,壳聚糖中的一NH₃⁺基团可以与细菌细胞膜上的类脂-蛋白质复合物反应,改变细胞膜的通透性或者与细菌细胞壁形成一个负电荷环境,损坏细胞壁的完整性或使细胞壁趋于溶解,直至细胞死亡^[11]。而经水冲洗后,复合物对亚甲基蓝的吸附能力小幅上升(其饱和吸附量上升至 101 mg/g),对大肠杆菌却几乎没有抑制能力。这可能是活性炭表面壳聚糖部分被水流洗脱所致。但复合物对金黄色葡萄球菌仍有良好的抑制能力,这是由于壳聚糖对革兰氏阳性菌有着很强的抑制能力^[12]。

表 1 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000)水冲前后的抑菌性能
 Table 1 The antibacterial properties of AC and CTS-AC complex (molecular weight 50 000) before and after water flushing

菌类	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
AC	16.10%	44.59%
CTS-AC(Mw:50 000)	93.65%	100.00%
CTS-AC-H ₂ O(Mw:50 000)	0	100.00%

2.2 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:100 000)水冲前后的吸附性能及抑菌性能

2.2.1 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:100 000)水冲前后的吸附性能

壳聚糖-活性炭复合物(Mw:100 000) 经水流冲洗前后的吸附性能变化见图 2。随着吸附时间的延长,活性炭及壳聚糖-活性炭复合物对亚甲基蓝的吸附量逐渐上升,直至饱和。其中活性炭的吸附性能最佳,对亚甲基蓝的饱和吸附量约为 158 mg/g。而壳聚糖-活性炭复合物的饱和吸附量约为 77 mg/g,吸附能力下降了约 50%。水流冲洗后,由于覆盖在活性炭表面的部分壳聚糖分子被洗脱,壳聚糖-活性

炭复合物的饱和吸附量上升至 99 mg/g。

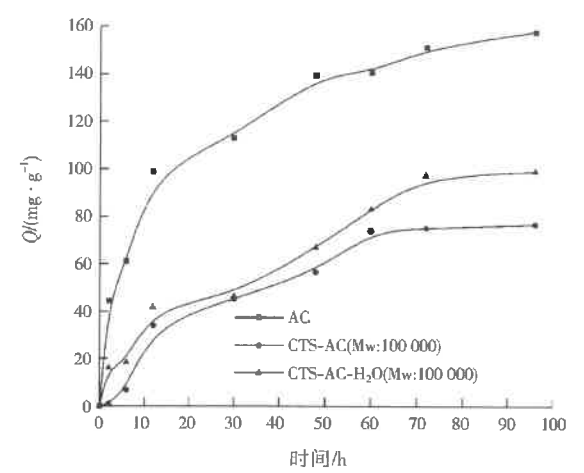


图 2 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:100 000)水冲前后的吸附性能
 Fig. 2 The adsorption property of AC and CTS-AC complex (molecular weight 100 000) before and after water flushing

2.2.2 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:100 000)水冲前后的抑菌性能

壳聚糖-活性炭复合物(Mw:100 000) 经水流冲洗前后抑菌性能的变化见表 2。活性炭本身对微生物的吸附,使它呈现出一定的抑菌性。与壳聚糖复合后,尽管复合物的饱和吸附量大大降低(对亚甲基蓝的饱和吸附量从 158 mg/g 下降至 77 mg/g),但是对两种微生物的抑制率却分别升高至 97.37%和 100.00%。经过水流冲洗后,复合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率骤降。这表明,复合物的抑菌性主要源于其表面的壳聚糖。

表 2 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:100 000)水冲前后的抑菌性能
 Table 2 The antibacterial properties of AC and CTS-AC (molecular weight 100 000) before and after water flushing

菌类	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
AC	16.10%	44.59%
CTS-AC(Mw:100 000)	97.37%	100.00%
CTS-AC-H ₂ O(Mw:100 000)	0	33.78%

2.3 壳聚糖-活性炭复合物(粘度:50~800 mPa·s)水冲前后的吸附性能及抑菌性能

2.3.1 壳聚糖-活性炭复合物(粘度:50~800 mPa·s)水冲前后的吸附性能

壳聚糖-活性炭复合物(粘度:50~800 mPa·s) 经水流冲洗前后的吸附性能变化如图 3 所示。水冲后,复合物对亚甲基蓝的饱和吸附量增加,由 64 mg/g 上升至 88 mg/g。尽管随着壳聚糖分子量的上升,其水溶性降低。但由于壳聚糖自身的溶胀性及可降解性,依然使高分子壳聚糖在水流冲洗过程

中产生一定的流失,导致复合物的饱和吸附量有所上升^[13]。

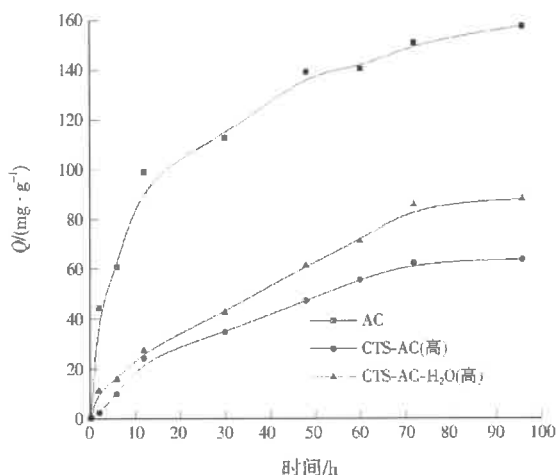


图3 壳聚糖-活性炭复合物(粘度:50~800 mPa·s)水冲前后的吸附性能

Fig. 3 The adsorption property of AC and CTS-AC (viscosity 50-800 mPa·s) before and after water flushing

2.3.2 壳聚糖-活性炭复合物(粘度:50~800 mPa·s)水冲前后的抑菌性能

壳聚糖-活性炭复合物(粘度:50~800 mPa·s)经水流冲洗前后抑菌性能的变化见表3。与壳聚糖复合后,活性炭对亚甲基蓝的吸附量骤降,约从158 mg/g下降至64 mg/g,而其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率却有极大的提升。水流冲洗后,复合物对大肠杆菌的抑制率略有下降(从88.02%下降至56.98%),而对金黄色葡萄球菌仍有很强的抑制能力。这可能是由于随着壳聚糖分子量的上升,其溶解性下降,使得附着在活性炭表面的壳聚糖分子较难被水流冲去,故复合物对两种细菌仍保持着较强的抑制能力。可见,在本研究所使用的3种壳聚糖中,高分子量壳聚糖制备而成的复合物更适于实际水处理的应用。

表3 壳聚糖-活性炭复合物(粘度:50~800 mPa·s)水冲前后的抑菌性能

Table 3 The antibacterial properties of AC, CTS-AC and CTS-AC-H₂O (viscosity 50-800 mPa·s)

菌类	大肠杆菌	金黄色葡萄球菌
AC	38.37%	25.77%
CTS-AC(高)	88.02%	100.00%
CTS-AC-H ₂ O(高)	56.98%	100.00%

2.4 活性炭及水冲前后壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000)的形态分析

图4至图6分别为活性炭、壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000)和水冲后壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000)的扫描电镜(SEM)图。可见,活性炭表面分布

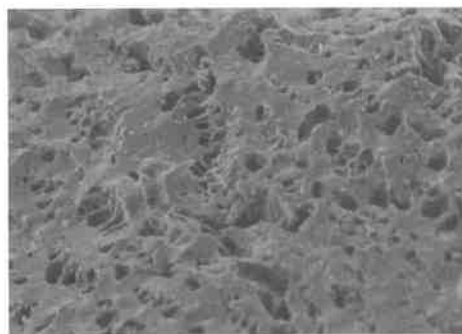


图4 活性炭的表面形貌
Fig. 4 The SEM image of AC

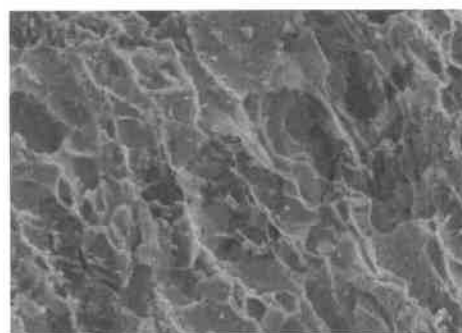


图5 壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000)的表面形貌
Fig. 5 The SEM of CTS-AC(Mw:50 000)

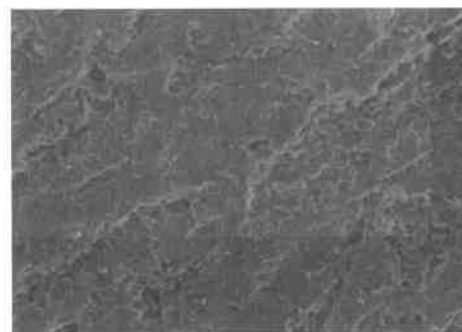


图6 水冲后壳聚糖-活性炭复合物(Mw:50 000)的表面形貌
Fig. 6 The SEM of CTS-AC-H₂O (Mw:50 000)

着许多孔隙,这可能是活性炭表面具有吸附性能的活性孔隙或其表面本身的构造。此时活性炭对亚甲基蓝分子的吸附性能最强,约为158 mg/g。但其对两种细菌的抑制能力仅为16.10%和44.59%。而在壳聚糖-活性炭复合物的SEM图中,复合物表面较为光亮,这可能是由于壳聚糖是一种成膜性很好的天然高分子物质,其包裹在活性炭表面而形成壳聚糖膜所致^[14]。同时,活性炭表面具有吸附性能的孔隙减少,使复合物的饱和吸附量减至85 mg/g,而其对两种细菌的抑菌性能却分别上升至93.65%和100.00%,这表明壳聚糖-活性炭复合物的抑菌性能主要是源于壳聚糖。而冲洗后复合物表面平滑而暗淡,其表面有少量的孔隙显现出来,这可能是水流将复合物表面部分

(下转第56页)