

# Application of Chitosan to Deodorization

張思瑩、王三郎；涂耀國

E-mail: 9019853@mail.dyu.edu.tw

## ABSTRACT

In this research, chitosan and cellulose and dissolved in N-methylmorpholine – N-oxide (NMMO) as a common solvent to form a polymer dope. The dope was dropped wise into water to make regenerated beads and the solvent was removed by water extraction. The chitosan/cellulose blended beads were freeze-dried to prepare porous beads. Polygraphs examined by scanning electron microscopy are shown to reveal the effects of addition of chitosan in beads and concentration of polymers in dope on the surface of beads as well as bead interior structures. The deodorizer property of beads against trimethylamine (TMA) was tested to determine the deodorization ratio. The testing results showed the deodorizer ability were increased or the chitosan content increased in beads.

Keywords : chitosan ; cellulose ; tea ; beads ; SEM ; NMMO ; deodorization ; trimethylamine ; Ethanethiol

## Table of Contents

封面內頁 頁次 簽名頁 授權書.....	iii	中文摘要.....	iv	英文摘要.....	v
誌謝.....	vi	目錄.....	viii	圖目錄.....	xi
表目錄.....	xiii	第一章 緒論.....	1		
第二章 文獻回顧.....	2	2.1 前言.....	2	2.2 幾丁質與幾丁聚醣.....	3
2.3 幾丁質與幾丁聚醣之化學構造與特性.....	4	2.4 幾丁質與幾丁聚醣之物化特性.....	7	2.4.1 分子量.....	7
2.4.2 去乙醯度.....	8	2.4.3 幾丁聚醣抗菌的機制.....	9	2.5 幾丁質與幾丁聚醣的應用.....	10
2.5.1 幾丁聚醣的螯合性.....	10	2.5.2 幾丁聚醣之抗菌性.....	13	2.5.3 生醫材料及生物技術.....	14
2.6 纖維素.....	14	2.7 纖維素之化學構造與特性.....	15	2.8 常用纖維素的溶解方法.....	15
2.8.1 N-甲基-瑪琳-N-氧化物(NMMO)之特性.....	16	2.9 茶葉的化學組成.....	19	2.10 茶葉之生理功效.....	22
2.11 臭味的定義.....	22	2.11.1 臭味物質及其物理特性.....	26	2.12 脫臭系統之概要.....	27
2.12.1 物理法.....	28	2.12.2 化學法.....	29	2.12.3 生物性除臭法.....	31
2.12.4 感覺性除臭法.....	31	2.13 臭氣濃度測定法概要.....	32	第三章 研究方法.....	36
3.1 材料.....	36	3.2 研究設備.....	37	3.3 方法.....	38
3.3.1 50% NMMO水溶液濃縮製程.....	38	3.3.2 NMMO之濃度定量分析.....	38	3.3.3 幾丁聚醣去乙醯度的測定.....	41
3.3.4 幾丁聚醣分子量的測定.....	43	3.3.5 幾丁聚醣顆粒之製造.....	44	3.3.6 茶葉渣顆粒之製造.....	46
3.3.7 除臭顆粒之結構觀察.....	51	3.3.8 三甲基胺濃度之標定.....	51	3.3.9 吸附測試.....	52
3.3.10 茶葉渣顆粒之發霉試驗.....	55	第四章 結果與討論.....	56	4.1 50% NMMO水溶液濃縮製程之探討.....	56
4.2 工業級NMMO溶劑濃度之定量分析.....	56	4.3 幾丁聚醣去乙醯度的測定.....	59	4.4 幾丁聚醣分子量測定之探討.....	62
4.5 幾丁聚醣顆粒製作之探討.....	64	4.6 幾丁聚醣顆粒結構之探討.....	64	4.7 茶葉渣顆粒製造與結構之探討.....	68
4.8 吸附測試探討.....	68	4.9 茶葉渣顆粒發霉之研究.....	80	第五章 結論與未來展望.....	85
5.1 結論.....	85	5.2 未來展望.....	86	參考文獻.....	87
圖目錄 第二章 文獻回顧 圖2.1 幾丁質、幾丁聚醣以及纖維素之化學結構.....	5	圖2.2 幾丁質生物體內的排列方式.....	6	圖2.3 溶劑NMMO的分子結構.....	17
圖2.4 NMMO溶解纖維素之機構.....	17	圖2.5 纖維素-NMMO-水之三相圖.....	18	圖2.6 氣相層析法之圖示.....	33
第三章 研究方法 圖3.1 減壓濃縮機之圖.....	39	圖3.2 真空冷凍乾燥機之構造.....	40	圖3.3 手持屈折計.....	42
圖3.4 奧士瓦黏度計.....	45	圖3.5 幾丁聚醣、纖維素、NMMO混合之粒子.....	48	圖3.6 採氣瓶.....	53
圖3.7 氣體採樣袋.....	54	第四章 結果與討論 圖4.1 NMMO之HPLC標準曲線.....	57	圖4.2 NMMO Brix標準曲線.....	60

圖4.3 幾丁聚醣溶液之濃度對黏度圖.....	63	圖4.4 電子顯微鏡下幾丁聚醣、纖維素混合顆粒(表3.2).....	65
圖4.5 電子顯微鏡下幾丁聚醣、纖維素混合顆粒(表3.2).....	66	圖4.6 電子顯微鏡下幾丁聚醣、纖維素混合顆粒之剖面圖.....	67
圖4.7 電子顯微鏡下茶葉渣顆粒(表3.3).....	69	圖4.8 三甲基胺之GC分析結果.....	70
圖4.9 乙硫醇之GC分析結果.....	70	圖4.10 幾丁聚醣顆粒對100 ppm之三甲基胺之吸附曲線.....	71
圖4.11 幾丁聚醣顆粒50 ppm之三甲基胺之吸附曲線.....	74	圖4.12 幾丁聚醣顆粒對100 ppm之三甲基胺之吸附曲線.....	76
圖4.13 茶葉渣顆粒對100 ppm之三甲基胺之吸附曲線.....	78	圖4.14 茶葉渣顆粒對100 ppm之三甲基胺之吸附曲線.....	81
圖4.15 位相差顯微鏡下之茶葉渣顆粒.....	83	表目錄 第二章 文獻回顧 表2.1 幾丁質、幾丁聚醣的應用(領域別).....	11
表2.2 幾丁質、幾丁聚醣的應用(功能別).....	12	表2.3 茶菁的一般組成.....	20
表2.4 兒茶素類之生理功能.....	23	表2.5 易產生惡臭之行業.....	24
表2.6 惡臭物質之排放標準.....	25	第三章 研究方法 表3.1 不同離子強度下黏度常數a、K、R2 值.....	47
表3.2 NMMO、幾丁聚醣、纖維素之配方表.....	49	表3.3 茶葉渣顆粒之配方表.....	50
第四章 結果與討論 表4.1 NMMO標準品之濃度與HPLC之積分面積.....	58	表4.2 工業級NMMO之濃度與HPLC之積分面積.....	58
表4.3 標準品及市售幾丁聚醣之P.V.S.K消耗量.....	61	表4.4 幾丁聚醣黏度數據.....	63
表4.5 幾丁聚醣顆粒對100ppm三甲基胺之脫臭率.....	72	表4.6 幾丁聚醣顆粒對50ppm三甲基胺之脫臭率.....	75
表4.7 幾丁聚醣顆粒對100ppm三甲基胺之脫臭率.....	77	表4.8 茶葉渣顆粒對100ppm三甲基胺之脫臭率.....	79
表4.9 茶葉渣顆粒對100ppm三甲基胺之脫臭率.....	82		

## REFERENCES

- 王三郎(2000), 生物技術, 高立圖書公司。
- 王三郎(1999), 木質纖維素廢棄物之回收再利用, 生物資源 生物 技術, 1(3), 頁129-136。
- 王文弘(2000), 幾丁質、幾丁聚醣在抗菌防臭方面的應用, 紡織速報, 94, 頁5-25。
- 方嘉德、李得元、李得響、姜仁章譯(1996), 基礎分析化學, 美亞書版股份有限公司。
- 余金燕(1999), 吸附法處理臭味氣體之研究, 大葉大學食品工程研究所碩士論文。
- 李遠豐(1998), 蟹殼膠特性應用及其生產技術, 生物產業, 9(1), 頁28-37。
- 林欣榜(1999), 幾丁類物質在食品加工上之應用, 31(10), 頁26-37。
- 吳珊珊(2000), 茶多酚之萃取及其除口臭效果之研究, 國立台灣大學食品科技研究所碩士論文。
- 徐世昌(2001), 生物性高分子 - 幾丁質與幾丁聚醣之介紹與應用, 化工資訊, 2, 頁36-45。
- 徐新興、糜福隆(1999), 海洋資源與化工技術-幾丁質與幾丁聚醣在化工領域之應用, 化工, 46(3), 頁51-66。
- 高銘木(1992), 雞糞除臭菌篩選之研究, 中華生質能源學會會誌 11(3) 頁67-81。
- 袁國芳(1999), 幾丁質及幾丁聚醣在食品工業上之應用, 食品工業月刊31(10), 頁19-25。
- 陳美惠、莊淑惠、吳志津(1999), 幾丁聚醣的物化特性, 食品工業月刊, 31(10), 頁1-6。
- 陳建銘(1997), 硫化物化學濃度與臭味濃度關係之研究, 國立台灣大學環境工程研究所碩士論文。
- 陳慶源(1999), 以真菌發酵法生產幾丁聚醣, 食品工業月刊, 31(10), 頁7-17。
- 黃新義(2000), 幾丁聚醣及纖維素在直接溶劑之特性探討, 大葉大學食品工程研究所碩士論文。
- 游振宗(1989), 天然纖維素纖維, 超級科技圖書。
- 楊奇儒(1999), 臭味物質控制技術介紹, 化工技術, 7(6), 頁264-278。
- 楊建俊(1996), 生物分解性高分子之發展及應用, 生物產業, 7(2)p123-127。
- 歐靜枝(1999), 脫臭新技術基礎, 頁212-214。
- 鄭鴻鈞(1993), 廢氣處理技術簡介, 環保技術報導, 13, 頁13-17。
- 鄭鴻鈞(1991), 工業臭氣分析, 化工資訊, 5(1), 頁44-53。
- 劉瓊淑(1994), 幾丁質、幾丁聚醣及其相關酵素之特性與應用, 食品工業26(1), 頁26-35。
- 賴進此(2000), 幾丁類物質在生物技術上之應用, 科學與技術, 32(1), 頁31-37。
- 蕭凱仁、陳聯發、鄒志明、張裕明、陳亭秀(1997), 溶劑在紡織纖維素纖維, 第14屆紡織科技研討會。
- 幾丁質、幾丁聚醣研究會(1991), 幾丁質及丁聚醣實驗手冊, 技報堂出版。
- 加藤龍夫、石黑智彥、重田芳廣(1985), 惡臭之機器測定, 復漢出版社。
- Chen, R. H., M. L. Tsaih (1998), Effect of temperature on the intrinsic viscosity and conformation of chitosans in dilute HCl solution., International Journal of Biological Macromolecules, 23, 135-141。
- He, P., S. S. Davis and L. Illum (1999), Chitosan microspheres prepared by spray drying., International Journal of Pharmaceutics, 187, 53-65。
- Hirano, S., M. Zhang, B. G. Chung, and S. K. Kim, (2000), The N-acylation of Chitosan fibre and the N-deacetylation of chitin fibre and chitin-cellulose blended fibre at a solid state., Carbohydrate Polymers, 41, 175-179。
- Juang, R. S. and R. C. Shiau, (2000), Metal removal from aqueous solution using Chitosan-enhanced membrane filtration., Journal of Membrane science, 165, 159-167。
- Kurita, K. (1998), Chemistry and application of chitin and Chitosan., Polymer Degradation and Stability, 59, 117-120。
- Okuyama, K., K. Noguchi, M. Kanenari, T. Egawa, K. Osawa, and K. Ogawa, (2000), Structural diversity of chitosan and its complexes., Carbohydrate Polymer, 41, 237-247。
- Sakurai, K., T. Maegawa, T. Takahashi, (2000), Glass transition temperature of Chitosan and miscibility of Chitosan /poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. Polymer 41, 7051-7056。
- Shahidi, F., J. K. V. Arachchi, and Y. J. Jeon, (1999), Food applications of chitin and Chitosan., Trends in Food Sci.& Technol., 10, 37-51。
- Tsaih, M. L., R. H. Chen, (1997), Effect of molecular weight and urea on the conformation of chitosan molecules in dilute solutions., Biological Macromolecules, 20, 233-240。
- Tolaimate, A., J. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, M. Vincendon and P. Vottero, (2000), On the influence of deacetylation process on the physicochemical characteristics of chitosan from squid chitin., Polymer, 41, 2463-2469。
- Wu, F. C., R. L. Tseng, R. S. Juang, (2000), Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of Chitosans prepared from fishery wastes., Journal of Hazardous Materials, B73, 63-75。