

甲壳素和壳聚糖的制备条件对其质量及性能的影响

INFLUENCE OF PREPARATION CONDITION OF CHITIN AND CHITOSAN ON ITS QUALITY AND PROPERTIES

童兴龙 杨建平

(宁波高等专科学校化工系 315016)

甲壳素系一种天然含氮多糖类物质,脱乙酰基后生成壳聚糖。由于其分子中含有羟基、苷键、乙酰氨基或氨基,故可发生一系列化学反应而可以获得具有特殊功能、价值更高的产品。笔者曾收集国内外近10个厂家的产品进行分析比较,不仅外观、形状和色泽差别甚大,而且其粘度、分子量、溶解性及脱乙酰度差异亦很大,这就直接影响其使用性能及深加工条件。因此,研究其制备条件及反应本质有着十分重要的指导意义。曾有不少学者^[1,4]提出过改进工艺的意见,笔者着重就各种制备条件对产品质量和性能的影响进行了较全面的研究。

1 实验

1.1 原料、试剂及仪器

甲壳用食用废弃之蟹、虾壳;试剂用化学纯及分析纯品;红外光谱用岛津 FIRT 8300 型红外光谱仪测得;粘度用乌氏粘度计及 NDJ-1 旋转式粘度计测量;旋光度用 WXG-4 型圆盘旋光仪测量。

1.2 甲壳素及壳聚糖的制备

采用笔者 1989 年研制的方法(见《宁波高等专科学校学报》)。

1.3 不同浓度的盐酸及甲壳酸浸时间对甲壳素质量的影响试验

甲壳 30~40 mm²,酸用量以浸没甲壳为度。结果见表 1,图 1。

表 1 盐酸浓度对产品质量的影响

试验号	虾壳量 (g)	一次酸浸 (HCl W %)	二次酸浸 (HCl W %)	甲壳素色泽	灰份 (%)
1	20	5	5	近白色	2.12
2	20	8	5	白色	1.43
3	20	10	5	白色	1.24
4	20	12	5	微黄棕色	1.18
5	20	13	5	淡黄棕色	1.03

注:浸酸时间为室温下 20 h。

1.4 不同浓度的稀 NaOH 及反应时间对甲壳素质量的影响试验

用上述中间体在 5%~12% NaOH,沸水浴中保温 0.5~1 h,以测定特性粘度及正交试验确定结果。所得甲壳素的红外光谱见图 2。

1.5 不同浓度的浓 NaOH 及温度、时间对甲壳素脱乙酰基程度及壳聚糖性能的影响试验

NaOH 浓度 28%~50%,温度 60~100℃,时间 10~24 h。脱乙酰基程度先以 0.1 g 壳聚糖在 10 ml 2% HOAC 中的可溶性作初步判断,进而用酸碱滴定法测定自由氨基含量、算出脱乙酰度;从产品的红外光谱测出的 A1550/A2878 查标准曲线找到相应的脱乙酰度^[2]。用乌氏粘度计五点稀释法测特性粘度、算出粘均分子量,结果见表 2,3,4 及图 3。

表 2 NaOH 浓度与脱乙酰度和粘度的关系(80℃,15 h)

NaOH 溶液(%)	28	35	38	40	45	50
自由氨基含量(%)	45	62	73	81	87	91
粘度(mPa·s)	70	120	250	220	160	50

注:2 g 样品于 200 ml 2% HOAC 溶解后,滤去残渣再测粘度。

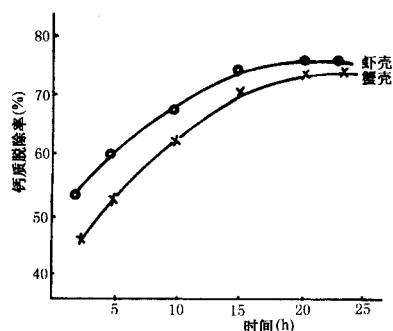


图 1 甲壳浸酸时间与脱钙率的关系
(用 10% HCl 浸)

收稿日期:1998-01-05;修回日期:1998-10-20

表 3 温度对壳聚糖质量的影响(40 %NaOH,15 h)

实验序号	反应温度 (℃)	产品色泽	自由氨基含量 (%)	$[\eta]$ (ml/g)	$M\eta$ ($\times 10^3$)
1	100	淡棕黄色	90	1.91	1.78
2	90	微棕黄色	85	2.30	2.18
3	80	白色	82	3.32	3.23
4	70	近原料色	65	2.70	/
5	60	近原料色	37	1.10	/

表 4 反应时间对壳聚糖质量的影响(40 %NaOH,80 ℃)

实验序号	反应时间 (h)	产品色泽 (%)	自由氨基含量 (%)	$[\eta]$ (ml/g)	$M\eta$ ($\times 10^3$)
1	10	近原料色	49	2.10	/
2	12	近原料色	64	2.55	/
3	13	近原料色	70	3.10	/
4	15	白色	82	3.32	3.23
5	16	白色	84	3.35	3.26
6	18	微棕黄色	85	3.15	3.05
7	20	淡棕黄色	86.5	3.02	2.92
8	24	淡棕黄色	88	2.92	2.82

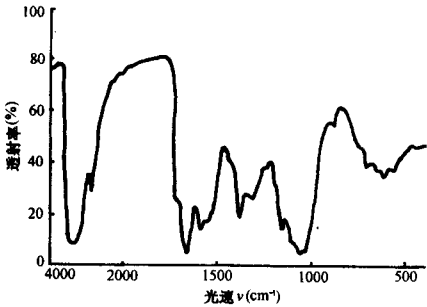


图 2 甲壳素的红外光谱

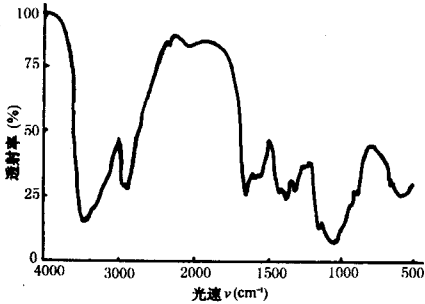


图 3 壳聚糖的红外光谱

1.6 HOAC 及 HCl 壳聚糖水解性影响试验

测定壳聚糖在 10 %和 20 % HOAC 中的 $[\eta]$ 以了解在不同温度及时间下水解断链情况;在不同浓度 HCl 中回流 3 h,以测定 $[\eta]$ 了解其水解断链情况,结果见图 4,图 5。

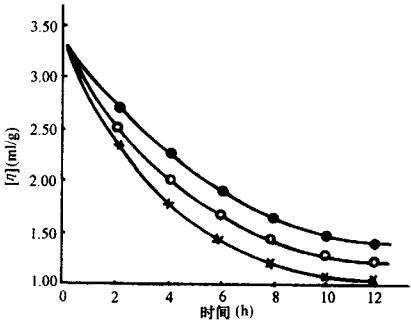


图 4 在 HOAC 中壳聚糖的特性粘度与时间的关系

1. 10 %HOAC,100 ℃;2. 20 %HOAC,100 ℃; 3. 20 % HOAC,110 ℃

1.7 浓盐酸彻底水解甲壳素及壳聚糖制备葡胺糖盐酸盐的试验^[5]

制备方法按笔者 1991 年研制的方法,产物的红外光谱见图 6。

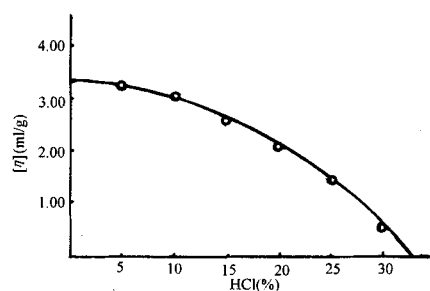


图5 HCl浓度对壳聚糖的特性粘度的影响

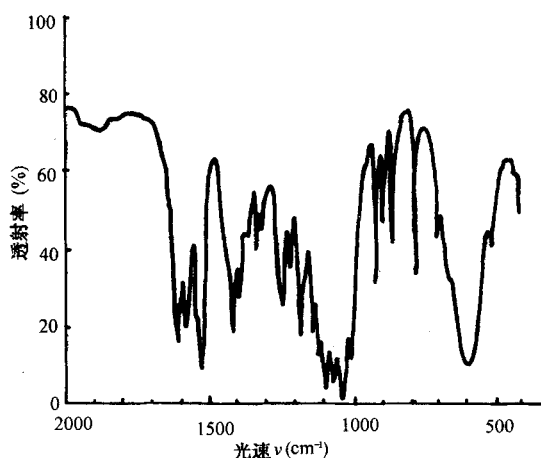


图6 葡胺糖盐酸盐的红外光谱

2 结果与讨论

2.1 酸碱滴定法测定自由氨基含量

壳聚糖分子中的氨基可与盐酸定量反应生成盐,用NaOH标准溶液滴定剩余酸量就可算出自由氨基百分含量及甲壳素的脱乙酰度。

$$\text{NH}_2(\%) = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 0.016}{G(100 - W)} \times 100\%, \text{自由氨基}(\%) = \frac{\text{NH}_2\%}{9.94\%} \times 100\%$$

式中, C_1 ——HCl标准溶液的浓度(mol/L); C_2 ——NaOH标准溶液的浓度(mol/L); V_1 ——所加入的HCl标准溶液的体积(ml); V_2 ——滴定时耗用NaOH标准溶液的体积(ml); G ——壳聚糖样品的质量(g); W ——壳聚糖样品中水分含量(%); 0.016——与1ml 1mol/L HCl相当的胺量(g); 9.94

%——理论氨基含量。

2.2 特性粘度[η]与粘均分子量的关系

[η]与分子量的关系可由Mark-Houwink方程来描述: $[\eta] = KM^\alpha$ Roberts和Domszy测定了壳聚糖的 α 值和 K 值^[2]; $\alpha = 0.93$; $K = 1.81 \times 10^{-3}$ (溶剂为0.1 mol/L CH_3COOH 和0.2 mol/L NaCl); 或 $\alpha = 1.26$, $K = 3.04 \times 10^{-5}$ (溶剂为0.1 mol/L CH_3COOH 和0.2 mol/L NaCl); 因此, [η]和 $\bar{M}_\eta$ 的关系式为:

$$[\eta] = 1.81 \times 10^{-3} \bar{M}_\eta^{0.93} \text{ 或 } [\eta] = 3.04 \times 10^{-5} \bar{M}_\eta^{1.26}$$

2.3 甲壳酸浸脱除钙质

理论上盐酸与 CaCO_3 很容易反应,但在甲壳中的钙质实际上与甲壳、蛋白质以紧密结构形式存在,需缓慢浸除。因此甲壳颗粒越小酸浸时间就越短,适当搅拌有利于此脱钙反应,但颗粒太细会使后处理麻烦。不同来源的甲壳,其含钙量及脂蛋白含量不同,故酸浸碱煮的顺序有所不同^[3]。表1说明:盐酸浓度不宜超过12%,否则会使产品色泽变深。第1次因含钙量高,宜用8%~10% HCl,第2次因钙质剩余量已少,以3%~5% HCl为宜,时间20~24 h。

2.4 稀NaOH脱除蛋白质及脂类等有机物

测定[η]表明,甲壳与在沸水浴中2% NaOH煮1 h基本上不影响长链的降解。正交试验得出:蟹壳第1次以10% NaOH在沸水浴中保温1 h,第2次以5% NaOH保温0.5 h为宜;虾壳第1次以8% NaOH在沸水浴中保温1 h,第2次以5% NaOH保温0.5 h为宜。若甲壳颗粒小于30 mm², NaOH浓度及保温时间可适当降低。

2.5 浓NaOH使甲壳素脱乙酰基制备壳聚糖

这是制备壳糖的关键性步骤。NaOH浓度、反应温度及时间均直接影响壳聚糖的质量和性能。表2说明, NaOH浓度在35%以下时,自由氨基含量低于70%,产品在HOAC中溶解性差、溶液粘度低;用45%以上的NaOH,虽自由氨基含量提高、溶解性好,但因长链在浓碱中降解加剧而使粘度明显下降。试验结果表明以40% NaOH为佳。

表3说明,温度过高虽然脱乙酰度高,但长链降解导致色泽变深、粘度和分子量下降,温度过低则脱乙酰度低、溶解性差,影响使用效果。试验表明以80℃为宜。

表4说明,保温时间过长过短均有上述后果,一般以15~16 h为宜。

2.6 醋酸和盐酸对壳聚糖水解性的影响

壳聚糖的苷键对酸不稳定、易水解断链。由图 4 可见,壳聚糖在 HOAC 中随时间增长而不断降解,升高温度使降解加剧。即使在室温久置亦会降解。经试验,粘度为 $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 的壳聚糖 2 % 醋酸溶液,在室温放置 20 d 后粘度降至 $60 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

盐酸酸性比醋酸强得多,降解现象更为严重。由图 5 可见。随着盐酸浓度的增高,溶液粘度迅速下降。用 30 % HCl 可使壳聚糖水解成葡胺糖。笔者经多次小试及中试生产得出:壳聚糖用 8 % ~ 30 % HCl 在沸水浴中回流 3 ~ 4 h,甲壳素回流 4 ~ 5 h 即制得葡胺糖盐酸盐,经重结晶可得结晶性产品, $[\alpha]_D^{20} = 72 \pm$

1° ,得率 40 % ~ 50 %。

参考文献

- 1 张亦飞。精细化工,1996,13(4),50~51
- 2 蒋挺大。甲壳素。北京:中国环境科学出版社。1996。56, 102
- 3 陈 盛等。精细化工。1996,13(4),54~56
- 4 日本特许公报,平 6-51 724
- 5 Novikov, V. Yu. , Ivanov, A. L. . *Zh. Prikl. Khim.* 1997, 70 (9), 1 543~1 547