

文章编号:1673-1689(2007)06-0040-03

高堆积密度壳聚糖的制备及其理化性质

刘长霞¹, 孙明昆², 陈国华²

(1. 沧州师范专科学校 化学系, 河北 沧州 061000; 2. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003)

摘要: 通过半湿研磨法制备出堆积密度 >0.50 g/mL的壳聚糖, 其堆积密度提高60%~90%。此方法操作简单、无污染、成本低廉, 同时处理后的壳聚糖不仅没有失去其碱性多糖的特点, 而且溶解范围加宽、溶解速度加快、溶液黏度提高若干倍和味道香甜, 是一种较理想的医药、食品添加剂。

关键词: 高堆积密度; 壳聚糖; 制备; 性质

中图分类号: TS 202.3

文献标识码: A

Preparation and Physico-Chemical Properties of Chitosan with High Tap Density

LIU Chang-xia¹, SUN Ming-kun², CHEN Guo-hua²

(1. Department of Chemistry, Cangzhou Normal College, Cangzhou 061000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

Abstract: Chitosan was processed by the method of half wet grinding with tap density >0.50 g/mL and increasing 60%~90%. The preparation process was conventional, sanitary and economical. The chitosan processed didn't lose its basic polysaccharose property. Furthermore, many properties were significantly improved, such as solubility, dissolution speed, solution viscosity and odor. Solution viscosity increased many times. The high tap density chitosan will be a kind of ideal additive for food and medicine.

Key words: high tap density; chitosan; preparation; property

壳聚糖按照堆积密度可分为低堆积密度壳聚糖和高堆积密度壳聚糖。未经处理的壳聚糖是一种蓬松、味道苦涩, 溶解性、流动性差, 密度较低的粉末状物质。处理后的壳聚糖不仅能够提高堆积密度, 而且可以改善其溶解性、溶解速度以及溶液黏度, 提高对脂肪的束缚能力^[1-2]。

目前, 高堆积密度壳聚糖的制备方法主要有:

(1) 干法研磨粉碎, 增加壳聚糖的密度, 但此过程导致平均相对分子质量的降低^[2]; (2) 制备微晶壳聚糖来提高密度、增加溶解性, 此法操作复杂、成本高, 而且同样导致相对分子质量的降低, 失去了捕获脂肪的功能^[2]; (3) 将壳聚糖溶解在含少量酸的水溶液中, 成为粘稠的浆状物, 然后喷雾干燥, 壳聚糖密度提高60%~70%^[1,3], 但喷雾干燥设备昂贵;

收稿日期: 2006-09-10.

基金项目: 河北省教育科学研究“十一五”规划项目(06020141).

作者简介: 刘长霞(1974-), 女, 河北沧州人, 理学硕士, 讲师, 主要从事海洋资源化学研究. Email: lcx822@sohu.com

(4)首先将壳聚糖溶解在醋酸溶液中,然后滴加质量分数20%的NaOH溶液,使壳聚糖析出,烘干、粉碎和过筛得到堆积密度为0.5~0.65 g/mL的壳聚糖^[4]。

作者对高堆积密度壳聚糖的制备方法进行改进,通过控制水和酸的用量,采用半湿研磨法,制备出容易干燥和粉碎,堆积密度>0.50 g/mL的壳聚糖。处理后壳聚糖不仅没有失去其碱性多糖的特点,而且溶解性、溶解速度、溶液黏度和味道得到大大改善,是一种较理想的医药、食品添加剂,并通过X-衍射对其结构进行了表征。

1 材料与方 法

1.1 实验仪器和药品

壳聚糖(青岛海汇生物工程有限公司产品),冰醋酸(开封化学试剂厂产品),琥珀酸(天津第二试剂厂产品);ZB101-II型电热鼓风干燥箱(淄博仪表厂制造),NDG-4型旋转黏度计(上海天平仪器厂制造),微型高速万能式样粉碎机(河北黄骅市齐家务科学仪器厂制造),D/max-rB型X-射线衍射仪(日本理学公司制造)。

1.2 实验方法

称取一定量堆积密度0.30 g/mL的壳聚糖原料(0号样品)置于研钵中,量取其质量为壳聚糖质量5%的醋酸溶解在适量水中,一边往壳聚糖粉末上慢慢滴加醋酸溶液,一边充分研磨,使样品均匀潮湿,在40~50℃的烘箱干燥,粉碎,过80目筛卷。测定处理前后壳聚糖的堆积密度、理化性质并对结构进行表征。

准确称取80目壳聚糖样品装入带刻度的管中,上下颠(200~300次)直到体积不发生变化,记录体积,计算得到壳聚糖的堆积密度^[1]。

2 结果与讨论

2.1 酸量的选择

分别量取其质量为壳聚糖质量1%、2%、3%、5%、8%的醋酸加入到适量水中(壳聚糖氨基与醋酸的物质的量比为100:3、100:6、100:9、100:15、100:24),按照实验方法进行操作,发现随着酸量的增加浸湿性加强,干燥粉碎后堆积密度提高得越多,但样品难粉碎。酸质量选择为壳聚糖质量的3%~5%,即保持壳聚糖为碱性多糖的特点,壳聚糖堆积密度提高率>60%。见表1。

2.2 水量的选择

将其质量为壳聚糖质量5%的醋酸,分别加入

到其质量为壳聚糖质量1倍、2倍、3倍、5倍及以上的水中,按照实验方法进行操作,结果如表2所示。实验发现:1倍体积的水不能完全浸湿样品,5倍及5倍以上体积水,样品成为糊状,普通干燥后无法粉碎;水量在保证样品干燥后能够粉碎的情况下,适当增加有利于壳聚糖密度的提高。水质量选择为壳聚糖质量的2~3倍。

表1 酸量对壳聚糖堆积密度的影响

Tab. 1 Effect of acid dosage on tap density of chitsan

| 样品号 | 加酸量 ¹⁾ /% | 堆积密度/(g/mL) | 密度提高率/% | 颜色 | 粉碎 |
|-----|----------------------|-------------|---------|-----|----|
| 1 | 1 | 0.32 | 6 | 白 | 容易 |
| 2 | 2 | 0.43 | 43 | 白 | 容易 |
| 3 | 3 | 0.49 | 63 | 白 | 容易 |
| 4 | 5 | 0.50 | 66 | 微微黄 | 容易 |
| 5 | 8 | 0.56 | 86 | 微黄 | 不易 |

注:1)指酸质量为壳聚糖质量的百分比。

表2 水量对壳聚糖堆积密度的影响

Tab. 2 Effect of water dosage on tap density of chitosan

| 样品号 | 加水 ¹⁾ | 堆积密度/(g/mL) | 密度提高率/% | 颜色 | 粉碎 |
|-----|------------------|-------------|---------|----|----|
| 6 | 1倍 | 0.47 | 56 | 白 | 容易 |
| 4 | 2倍 | 0.50 | 66 | 白 | 容易 |
| 7 | 3倍 | 0.57 | 90 | 微黄 | 容易 |
| 8 | 5倍 | — | — | 黄 | 不易 |

注:1)指水质量对壳聚糖质量的倍数。

2.3 酸的种类

分别将其质量为壳聚糖质量5%的盐酸、醋酸、琥珀酸加入到壳聚糖质量2~3倍的水中,按照实验方法进行操作,结果如表3所示。实验现象表明,醋酸对壳聚糖的渗透能力最强,盐酸的渗透能力较差。由表3还可以看出,有机酸比无机酸对提高壳聚糖密度有利,可以选用少量对人体无害的有机酸处理壳聚糖。

表3 酸种类对壳聚糖堆积密度的影响

Tab. 3 Effect of acid kinds on tap density of chitosan

| 样品号 | 加酸种类 | 堆积密度/(g/mL) | 密度提高率/% | 颜色 |
|-----|---------------|-------------|---------|-----|
| 9 | 盐酸(壳聚糖质量3倍水) | 0.36 | 20 | 白 |
| 7 | 醋酸(壳聚糖质量3倍水) | 0.57 | 90 | 微黄 |
| 4 | 醋酸(壳聚糖质量2倍水) | 0.50 | 66 | 微微黄 |
| 10 | 琥珀酸(壳聚糖质量3倍水) | 0.44 | 46 | 白 |

2.4 高堆积密度壳聚糖的理化性质

比较了未处理壳聚糖和处理后壳聚糖在正常胃酸酸度下的溶解性、溶解速度和溶液黏度。同时实验过程发现,用酸处理前壳聚糖味道苦涩,处理后味道甜香。

表4 不同酸度下壳聚糖样品的溶解性

Tab.4 Solubility of chitosan samples in different acid systems

| 溶液 pH 值 | 0号样品 | 7号样品 | 10号样品 |
|---------|------|-------|-------|
| 0.9 | 慢溶解 | 快速溶解 | 快速溶解 |
| 1.2 | 慢溶解 | 快速溶解 | 快速溶解 |
| 1.5 | 部分溶解 | 快速溶解 | 快速溶解 |
| 1.8 | 不溶解 | 溶胀、溶解 | 溶解 |

以同正常胃酸 pH=1.5 的稀盐酸为介质,配置质量分数为 1% 的各种壳聚糖样品溶液,旋转黏度计测定其黏度,结果如表 5 所示。

表5 在正常胃酸条件下各种壳聚糖溶液的黏度

Tab.5 Solution viscosity of chitosan samples under natural stomach acid

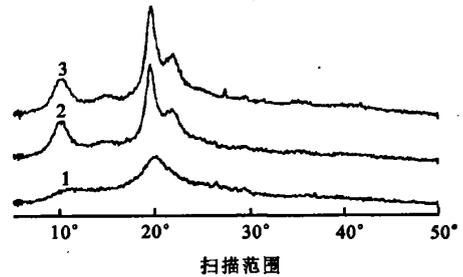
| 样品号 | 溶解现象 | 黏度/ (mPa·s) |
|-----|-----------------------|----------------|
| 0 | 部分溶解(不溶胀) | 17.5 |
| 0 | 补充 1 mol/L HCl 使其完全溶解 | 42.5 |
| 7 | 快速溶胀并溶解 | 200 |
| 10 | 快速溶胀并溶解 | 47.5 |

由表 4、表 5 可看出:处理后的壳聚糖在正常胃酸条件下可快速溶解,而且醋酸处理后壳聚糖溶液黏度大大增加,这样有利于束缚脂肪。食入未处理的壳聚糖,在正常胃酸条件下溶解不完全而且溶解

速度慢,人体需不断地分泌胃酸使壳聚糖溶解,这样不仅对人体不利,而且壳聚糖溶液黏度较低。由此认为,经过少量酸处理得到的高密度壳聚糖在医药、食品添加剂方面能够进一步研究、开发和应用。

2.5 结构表征

X-射线衍射的测定:采用铜靶,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围 $3^{\circ}\sim 50^{\circ}$,扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$,测定样品粉末 X-射线衍射图。由图 1 可以看出,用少量酸处理后壳聚糖的衍射峰明显强而尖锐,因此说少量酸处理后壳聚糖密度明显升高是高聚物结晶度增大所致。



1. 0号样品; 2. 7号样品; 3. 10号样品

图1 不同壳聚糖样品 X-射线衍射光谱

Fig.1 X-ray diffraction spectra of different chitosan samples

3 结语

通过上面的分析可知:用其量为壳聚糖质量 5% 的酸处理后的壳聚糖,不仅没有失去其碱性多糖的特点,而且密度可以提高 60%~90%,溶解性、溶解速度、溶液黏度和味道得到大大改善,是一种较理想的医药、食品添加剂。

参考文献(References):

- [1] Johnson L E, Nichols E J. High tap density Chitosan and methods of production: US Patent 6130321[P]. 2000-10-10.
- [2] Rebecca N Schiller, Eleanor Barrager R D, Alexander G Schauss, et al. A randomized double-blind, placebo-controlled study examining the effects of a rapidly soluble chitosan dietary supplement on weightloss and body composition in overweight and mildly obese individuals[J]. *Journal of the American Nutraceutical Association*, 2001,4(1):42-49.
- [3] Pankai R Rege, Robert J Garmise, Lawrence H Block. Spray-dried chitinosans PartI: Preparation and characterization [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2003,252:41-51.
- [4] 张勇. 各种堆积密度壳聚糖制备及应用[EB/OL]. (2004-10-21), [2006-05-21]. <http://www.foodqs.com>

(责任编辑:秦和平,朱明)