

β-壳聚糖的制备工艺

The preparation of β-chitosan

蒋霞云 王 愷

Jiang Xiayun, Wang Zao

(上海水产大学食品学院, 200090)

(College of Food Science, SFU, 200090)

关键词 柔鱼羽状壳, β-壳聚糖, 制备工艺

KEYWORDS squid pen, β-chitosan, preparation

中图分类号 TS244

甲壳素名为聚 N-乙酰-D-葡胺糖, 它不溶于水、不溶于稀碱, 其脱乙酰基产物即为壳聚糖, 由于壳聚糖溶于稀酸, 是甲壳素的最简单且应用最广泛的衍生物。甲壳素由于其来源的不同, 有三种结构形式-α、β和γ。α-甲壳素分子链之间以反平行方式排列, 具有很强的分子间氢键作用力。β-甲壳素分子主链之间以相互平行方式排列, 分子间的作用较弱。γ-甲壳素分子中则兼有前述两种分子结构^[1]。目前为止, 人们的研究对象多集中在α-甲壳素上, 即从虾蟹壳中提取的甲壳素。国内外对β-甲壳素的研究都极为有限^[2]。β-甲壳素主要可由柔鱼或枪乌贼体内的羽状壳中分离得到。本文由柔鱼羽状壳为原料, 着重介绍了β-壳聚糖的制备工艺。

1 材料与方法

1.1 实验原料和方法

羽状壳由中国水产上海公司提供, 主要从太平洋褶柔鱼和阿根廷滑柔鱼中采集。用作比较的α-壳聚糖的制备: 甲壳素购自上海鱼品厂, 按文献[3]制得α-壳聚糖。

1.2 羽状壳的成分测定

水分、灰分、总氮的测定。甲壳素及粗蛋白含量的测定^[4]。脱乙酰度用电位自动滴定法测定^[5]。

1.3 特性粘度的测定^[6]

1.4 表观粘度的测定

将样品溶于1%醋酸溶液中配成1%的浓度, 放置一夜, 第二天用NDJ-II型旋转粘度计(4号转子, 30 r/min) 27℃测定。

1.5 β-壳聚糖的制备工艺的确定

(1) 碱法脱蛋白的时间确定。原料经粉碎、脱钙、洗净烘干后, 加入适量 2mol/L NaOH 室温脱蛋白, 定时测定含氮量的变化, 以确定最适的脱蛋白时间。

(2) 脱乙酰基本条件的确定。设计正交试验(表1),

表1 正交试验的因素及水平表
Tab.1 Factors and their levels design of orthogonal experiment

因素 水平	因素1 碱浓度(%)	因素2 温度(℃)	因素3 时间(h)
水平1	30	80	4
水平2	40	90	6
水平3	50	100	8

第一作者简介: 蒋霞云, 女, 1974年11月生, 本校1997级硕士研究生, 专业为水产品加工与贮藏。

收稿日期: 1999-09-30

以脱乙酰度辅以特性粘度为考察指标,确定各因素的重要程度及最佳工艺条件。

(3)脱乙酰基最适反应时间的确定。用经过脱钙及脱蛋白处理的甲壳素在一定的碱浓度下脱乙酰基,定时测定脱乙酰度和特性粘度,根据测定结果确定脱乙酰基的最适时间。

2 结果与讨论

2.1 羽状壳的一般成分

成分分析表明,羽状壳中的主要成分是蛋白质和甲壳素,灰分的含量很低,进一步的实验表明:用 1 mol/L HCl 浸泡 1h 后原料已经检测不出灰分(表 2)。故工艺中脱钙条件确定为 1 mol/L HCl 浸泡 1h。

2.2 脱蛋白过程样品含氮量的变化

碱法脱蛋白质过程中样品含氮量随时间的变化,如图 1 所示。脱蛋白进行到 1h 左右已达到平衡,再延长时间对于脱蛋白的作用已不明显。由于甲壳素的理论含氮量是 6.9%,可以判断稀碱作用 1h 羽状壳中的蛋白已基本去除,所以工艺中脱蛋白的条件定为 2 mol/L NaOH 室温搅拌 1h。

2.3 脱乙酰基本条件的确定

正交试验结果见表 3,对脱乙酰度进行方差分析,结果表明:碱浓度、温度和时间都对脱乙酰度有影响,显著程度为:碱浓度 > 温度 > 时间,其中,碱浓度的影响最为显著。因此,增加碱浓度,应有助于脱乙酰度的提高,而时间对脱乙酰度的影响显次要。

从表 3 的特性粘度来分析,反应温度对特性粘度的影响很大,尤其在碱浓度比较大的情况下,升高温度时,特性粘度随着碱浓度的增大而下降得很快。同样,时间对特性粘度的影响显得次要一些。

综合考虑脱乙酰度和特性粘度,认为由 β -甲壳素制取聚糖的正交优化条件为:碱浓度 50%,温度 80℃,时间 4h。

本方法制得的 β -壳聚糖与本论文中由虾蟹壳制得的 α -壳聚糖(脱乙酰度 80.7%,特性粘度为 584ml/g)比较, β -甲壳素比 α -甲壳素更易脱乙酰基,制得的 β -壳聚糖的特性粘度远大于 α -壳聚糖,这与 Keisuke^[7]的结果是一致的。

2.4 脱乙酰基最适反应时间的确定

在碱浓度 50%,温度 80℃的条件下脱乙酰基,由时间与脱乙酰度及特性粘度(25℃)的关系可看出,在反应 2h 时,脱乙酰度已基本达到平衡,这与前面的正交结果(反应时间以对脱乙酰度的影响较为次要)也是一致的。在反应 4h 以后,脱乙酰度已不再增加,且特性粘度有逐渐下降的趋势。故脱乙酰基反应的时间不宜过长,选择 3h 为宜。

表 2 羽状壳的一般成分表

Tab.2 Proximate composition of squid pen

成分 含量(%)	蛋白质 58.5	甲壳素 25.7	灰分 0.4	水分 14.2
-------------	-------------	-------------	-----------	------------

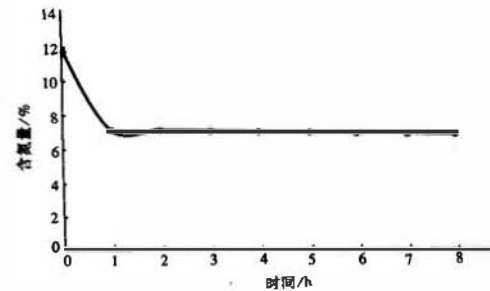


图 1 脱蛋白过程的含氮量变化

Fig.1 Changes of nitrogen content inde-protein process

表 3 正交试验结果

Tab.3 Results of orthogonal experiment

实验号	碱浓度 (%)	温度 (℃)	时间 (h)	脱乙酰度 (%)	特性粘度(30℃) ($\times 10^3$ ml/g)
1	30	80	4	70.6	-
2	30	90	6	75.2	-
3	30	100	8	78.1	-
4	40	80	6	76.2	1.60
5	40	90	8	79.8	1.48
6	40	100	4	77.9	1.37
7	50	80	8	84.6	1.53
8	50	90	4	86.1	1.23
9	50	100	6	88.5	1.16

注:“-”表示样品在溶剂中部分溶解,未测量。

3 结论

综上所述,由羽状壳制取壳聚糖的工艺过程为:

羽状壳(粉碎) \rightarrow 1 mol/L HCl 浸泡 1h \rightarrow 水洗至中性 \rightarrow 烘干 \rightarrow 2 mol/L NaOH 室温搅拌脱蛋白 1h \rightarrow 水洗至中性 \rightarrow 烘干 \rightarrow 50% NaOH、80 $^{\circ}$ C、3h 脱乙酰基 \rightarrow 水洗至中性 \rightarrow 烘干即得成品。

采用本工艺条件,制得的 β -壳聚糖具有高粘度(按 1.4 实验条件测定的表观粘度为 5.18×10^3 mPa \cdot s)及高脱乙酰度(>90%)的特点。这是由虾蟹壳为原料制得的 α -壳聚糖所难以达到的。

这一性质有利于具有优良物理、机械性能的壳聚糖膜及纤维等产品的开发,从而拓宽甲壳素的应用领域。

参 考 文 献

- 1 陈世清. β -甲壳素的性能与应用. 湖北化工, 1994, (4): 39 - 61
- 2 Carlier K H, Blackwell J. Refinement of the structure of β -chitin. Biopolymers, 1975, 14: 1581 - 1595
- 3 曾名勇. 关于壳聚糖制备条件的研究. 水产科学, 1992, 11(10): 9 - 13
- 4 夏文水, 王 璋. 综合利用河虾加工下脚料的工艺研究. 无锡轻工业学院学报, 1991, 10(4): 11 - 18
- 5 林瑞河, 蔡苏洪, 张慕珊. 脱乙酰度的测定方法. 化学通报, 1992, (3): 39 - 42
- 6 Ghobad G, George A F. Evaluation of the viscometric constants for chitosan. Makromol Chem, 1988, 189: 195 - 200
- 7 Kurita K. Squid chitin as a potential alternative chitin source: deacetylation behavior and characteristic properties. J Polym Sci: polyn chem, 1993, 31: 485 - 491