

# 壳聚糖溶液的制备和壳聚糖降解性的研究

冉旭 苟立 孟宪伟 王方瑚 冉均国 四川大学 成都 610065

**摘要** 研究了壳聚糖溶解过程工艺参数(溶剂、壳聚糖粒度、反应温度、反应时间)对所制壳聚糖溶液的粘度和酸度的影响,发现在溶解过程中既有壳聚糖的溶解,又有溶解了的壳聚糖品质降解。研究了壳聚糖溶液在存放过程中,存放温度和存放时间对壳聚糖降解的影响。探讨了壳聚糖及其溶解在溶解和存放过程中的降解规律,为制备在固定化酶等多方面应用所需性能的壳聚糖溶液提供了依据。

**关键词** 壳聚糖 降解性 溶解 存放

**Abstract** The parameters during the dissolving of chitosan, such as the kind of solvent, the size of chitosan and the reaction temperature and time, affecting the viscosity and acidity of the chitosan solution was investigated. It could be found that both the dissolving of chitosan and the degradation of the dissolved chitosan occurred. The effect of temperature and time on the degradation of chitosan during storage was also researched. The degradation regularity of chitosan was discussed when the chitosan was dissolved and stored. The experiments provided the base of preparation of chitosan solution for many fields such as immobilized enzyme and others.

**Key words** Chitosan Degradation Solving Storage

甲壳素/壳聚糖是天然高分子化合物,属多糖结构。甲壳素源于虾、蟹等甲壳类动物的外壳和真菌的细胞壁,价廉易得,经强碱或酶处理脱去糖环上部分乙酰基即成为壳聚糖。壳聚糖是一种含氨基的碱性多糖,可溶于酸性水溶液和常规的有机溶剂。因而壳聚糖改变了难溶甲壳应用受限的状况。

甲壳素/壳聚糖具有良好的生物相溶性,安全无毒、保湿抗菌,价廉易得,从结构上看,其分子链上有许多可参与反应的基团,可按要求进行改性。因而人们在食品加工、医学用材、药物以及膜化学、固定化酶载体等方面的应用进行了广泛研究<sup>[1-6]</sup>。

壳聚糖溶于酸性水溶液呈粘稠液体,具有一定粘度,但不稳定会发生长链的部分水解。这是多糖的一种属性,称之为降解性。壳聚糖这种天然高分子,一经降解其分子量要变小。高分子化合物的分子量常用粘度法测定,当溶剂、浓度、温度等条件一定时,壳聚糖溶液的粘度变化即可视为溶液中壳聚糖的相对分子量变化。以该溶液的粘度作为指标研究溶液中壳聚糖的相对分子量大小(粘度)在壳聚糖的具体应用中十分重要。壳聚糖对革兰氏阴、阳菌及部分酵母、霉菌都有抗菌作用,是延长食品保存期十分理想的天然防腐剂。研究指出<sup>[7,8]</sup>壳聚糖氨基含量的多少和相对分子量大小对抗菌活性要产生重要影响。污水处理和食

品加工净化、澄清使用壳聚糖不仅成本低廉,更重要的是它无毒、无味,是不会造成二次污染的天然絮凝剂。絮凝效果与壳聚糖浓度和相对分子量大小有关<sup>[6,9]</sup>。壳聚糖作为膜材,可以用于醇水分离、果蔬保鲜、固定化酶载体等方面,其相对分子量的大小对成膜和所成膜的结构影响更为突出<sup>[6,10]</sup>。因此了解和掌握壳聚糖的降解性十分重要,研究壳聚糖溶液的制备和存放因降解而导致粘度的变化规律对制备壳聚糖多方面应用所需性能的溶液提供参考依据。

## 1 实验部份

### 1.1 主要试剂及仪器

壳聚糖,浙江玉环县化工厂;其它试剂均为市售分析纯商品。NDT-1 旋转粘度计,上海天平仪器厂;PHS-2D 型精密酸度计,成都仪器厂。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 壳聚糖溶液的制备

将粉碎成一定粉度的壳聚糖(脱乙酰度约为84%)按固液比为3:100,在常温下加入一定浓度的乙酸水溶液中,搅拌制备浓度约为2.4%的壳聚糖溶液,滤去不溶物,室温存放待研究使用。

#### 1.2.2 壳聚糖溶液性能测定

壳聚糖溶液的酸度:将壳聚糖溶液按1:100的比

例用二次蒸馏水稀释。再用 PHS-20 酸度计测定。

壳聚糖溶液的粘度：将壳聚糖溶液恒温至 27℃，用 NDJ-1 旋转粘度计测定粘度。

## 2 结果和讨论

实验研究壳聚糖溶液的制备及所制溶液存放过程中壳聚糖溶液的主要性能参数（粘度和酸度）随制备工艺条件和存放条件的变化规律，探讨壳聚糖的降解性。研究结果为壳聚糖凝胶法固定葡萄糖氧化酶的应用提供实验依据。

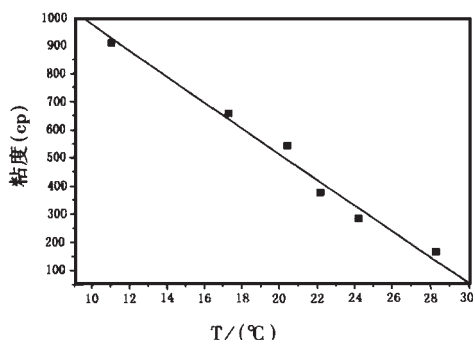


图1 不同平均气温所制壳聚糖溶液的粘度

### 2.1 壳聚糖溶液的初始粘度与壳聚糖溶液制备工艺参数的关系

#### 2.1.1 溶剂的影响

壳聚糖溶解反应常用溶剂为低浓度的甲酸、乙酸、柠檬酸、盐酸、乳酸等，根据本研究的后继工作（作固定化酶载体）需要，试验选用 1% 浓度的甲酸、乙酸为溶剂。当采用  $\leq 2\text{mm}$  片粒的壳聚糖，溶解反应温度为 17℃ 左右，溶解反应 11 小时，所制甲酸壳聚糖溶液的粘度为 624 厘泊，溶液的 pH 为 3.67，而乙酸的壳聚糖溶液的粘度及酸度是不同的，这和溶剂本身的性能无关。乙酸制得壳聚糖溶液的 pH 值有利葡萄糖氧化酶活性的发挥，若作为固定化葡萄糖氧化酶载体宜选用乙酸溶剂。

2.1.2 溶解反应工艺条件影响 主要测定了粉碎度、反应时间、反应温度等工艺参数对壳聚糖溶液主要性能的影响，其结果示于表 1、图 1、图 2。

表 1 溶解反应的工艺参数对所制溶液的粘度和酸度影响

粉碎度 (片条) 尺寸	溶解反 应时间 (h)	溶解反 应温度 (°C)	壳聚糖溶液	
			粘度 (CP)	pH
$\leq 4\text{mm}$	22	20	440	4.63
	24	20	520	4.78
$\leq 2\text{mm}$	22	20	630	4.68
	24	20	560	4.72

表 1 所列是以 1% 的乙酸为溶剂，搅拌反应过夜所制取的不同片粒度的壳聚糖所制溶液的粘度和酸度。图 1 所示壳聚糖粉粒度  $\leq 2\text{mm}$ ，不同季节室温下搅拌反应过夜（约 24h），所制备溶液的粘度。图 2 是壳聚糖粉粒度  $\leq 2\text{mm}$ ，约 19℃ 下，搅拌反应时间对所制溶液的粘度和酸度的影响。

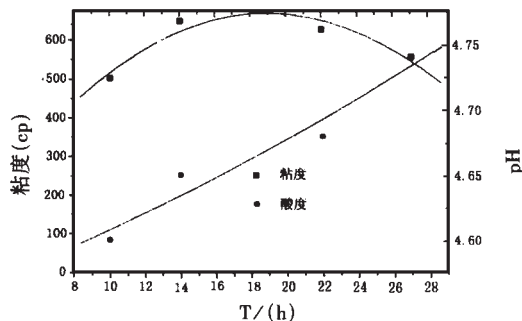


图2 不同反应时间所制壳聚糖溶液的粘度和酸度

试验还考查了溶剂乙酸溶液的浓度对所制壳聚糖溶液粘度和酸度的影响，在其它条件相同时，当乙酸浓度从 1% 降为 0.8% 时，所制壳聚糖溶液的粘度约从 630CP 增大到 1020CP；而溶液的酸度从 pH = 4.68 降为 4.96。这个结果再次表明壳聚糖溶解反应的同时伴随有溶解了的壳聚糖的降解。溶剂酸度、反应温度过低均会导致所制溶液粘度过大。溶液粘度过大，搅拌产生的气泡难于排除，影响继续使用。

以上结果说明：在溶解反应中其它条件相同时，溶解反应所采用的溶剂酸度愈高，反应温度愈高，所制得的溶液粘度愈低，这是因为壳聚糖在酸性溶液中的降解随酸度和温度的升高而增大；溶解反应时间对所制溶液的粘度影响最初随时间增加而增大，然后又随时间增加而减小；随反应时间增长，酸度有所降低。壳聚糖的片粒度对壳聚糖的溶解反应亦有影响，如表 1。这些影响都与壳聚糖的降解性有关，其中最突的是溶剂的酸度和溶解反应的温度，这两者是控制壳聚糖溶液反应速率和降解反应速率比率的主要因素。当这一比率确定之后便可制得一个 pH 变化范围不大的壳聚糖溶液，适当调整反应时间即可得到所需粘度的壳聚糖溶液。当选用 1% 的乙酸为溶剂时，选择壳聚糖片粒度  $\leq 2\text{mm}$ ，在反应温度在 15 ~ 20℃ 范围内可以制得 pH 为 4.6 左右的适宜于作固定葡萄糖氧化酶的载体的壳聚糖溶液。

### 2.2 壳聚糖溶液的降解

壳聚糖属多糖结构，壳聚糖在酸性溶液中要发生长链的部分水解，把大分子裂解成小的片段，使溶液的粘度降低，这称之为壳聚糖降解。2.1 的实验结果表

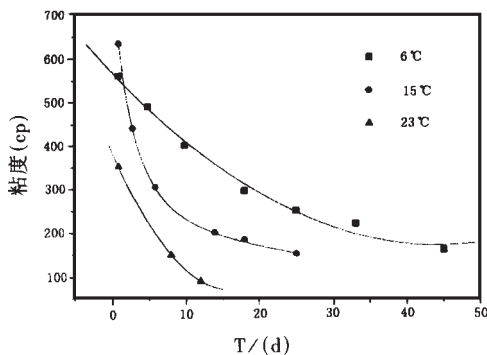


图3 不同温度壳聚糖溶液的降解与存放时间的关系

明所制壳聚糖溶液的粘度与制备中所采用的工艺条件有关。其变化规律不完全同于一般的固液溶解反应。按一般的固液溶解反应,相对于同一脱乙酰度和粉粒度的壳聚糖溶质,在相同浓度一定比例的液相中溶解,溶液的粘度应随反应温度的增加和反应时间的增长而增加,所制溶液的粘度不会因此而下降。但 2.1 实验结果则是随反应温度的增加,所制溶液的粘度(相同温度下测定)则降低,反应增长到一定后则所制溶液的粘度也降低。这主要是因壳聚糖在存放过程中要发生降解,而往往忽略在壳聚糖溶液的制备过程中,伴随溶解反应的进行要发生溶解了的壳聚糖的降解,其降解反应的速度必受制备工艺条件的参数的制约,当壳聚糖溶液制备的反应温度较高时,相对于溶解速率的降解速率比反应温度低时高,所以在其它条件相同时反应温度高制得的溶液相对粘度低,欲达到一定粘度所需的反应时间短。掌握了壳聚糖溶液制备过程中的降解规律,对制备固定化酶等多方面应用所需性能的壳聚糖溶液是十分有利的。

壳聚糖溶液的降解,随待用存放时间和存放的温度条件而变化,结果示于图 3。图 4 是壳聚糖溶液的 pH 对溶液粘度的影响,图 5 所示是分别以甲酸和乙酸为溶剂相同条件下所制壳聚糖溶液定温存放,随存放时间壳聚糖溶液的降解情况。

壳聚糖溶液存放期间要发生降解。因此认为壳聚

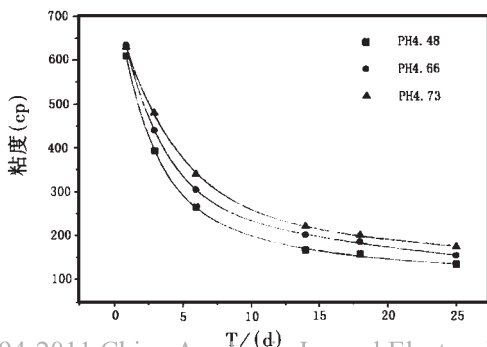


图4 不同酸度壳聚糖溶液的降解与存放时间的关系

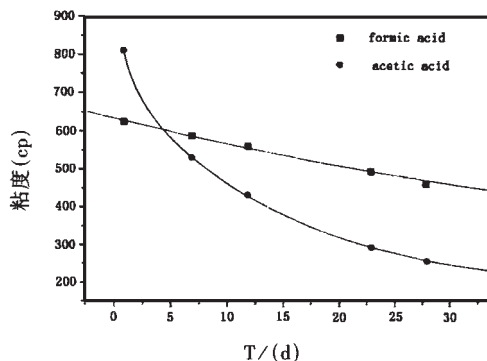


图5 不同溶剂所制备壳聚糖溶液的降解与存放时间的关系

糖溶液要现配现用,这样当然会给应用带来许多不便。因此,根据壳聚糖的降解规律,在一定降解限度内克服它给后续加工带来的困难,具有十分重要价值。壳聚糖溶液随着存放时间的增长,开始降解很快,然后逐渐减慢;存放的温度愈高,降解愈快;壳聚糖溶液随酸度降低降解速率有所降低。试验还指出以甲酸为溶剂的壳聚糖溶液比乙酸为溶剂的溶液降解慢,因此可根据应用需要选择适宜的溶剂。壳聚糖溶液的存放温度和存放时间的长短是影响壳聚糖溶液存放时降解的两个重要因素,所以壳聚糖溶液应考虑短期及低温存放。

### 3 结论

3.1 制备壳聚糖溶液的工艺参数,溶剂(种类、浓度、用量)、反应温度、反应时间以及壳聚糖的粒度决定着所制壳聚糖溶液的粘度和酸度。

3.2 研究发现溶于稀酸的壳聚糖不单是在存放过程中要降解,在壳聚糖溶液的制备过程中也要降解。所制壳聚糖溶液的性质由制备工艺条件对溶解和降解的约束而定,高酸度、高的反应温度降解反应快,制得的壳聚糖溶液粘度低。

3.3 壳聚糖溶液的降解存放温度和存放时间的影响,存放温度高降解快,随存放时间的增长,开始降解很快,随后逐渐减慢。

这些研究结果对本课题壳聚糖在固定化酶的应用提供了依据。对其它方面应用制备所需性能的壳聚糖溶液具有很大的参考价值,是壳聚糖应用中不可忽视的前期工作。

### 参考文献

1. 蒋挺大. 甲壳素. 中国环境科学出版社, 1996.
2. 沈长洲, 游思慧. 甲壳质应用进展, 化工进展, 1997, (1): 54 ~ 60.
3. 姚康德, 尹玉姬, 成国祥等. 壳聚糖聚合物的生物医学研

- 究进展. 高科技通讯, 1998, 9: 55 ~ 58.
4. 周纪宁, 江体乾. 甲壳素/壳聚糖及其衍生物在固定化酶中的应用. 化工新型材料, 1998, (5): 19 ~ 22.
  5. 杨安乐, 陈长春, 孙康等. 甲壳素的改性研究及其在功能材料上的应用. 现代化工, 1999, 19(4): 50 ~ 52.
  6. 董炎明, 阮永红, 丘蔚碧等. 甲壳素/壳聚糖及其在食品工业中的应用. 食品科学, 2000, (5): 28 ~ 31.
  7. Muzzarelli RAA, Tarsi R, Filippini O, et al. Antimicrobial properties of N - carboxybutyl chitosan, Antimicrob. Agents Chemother, 1990, 34(10): 2019 ~ 2023.
  8. 蒋玉燕, 毕忙群, 汪学伟等. 聚氨基葡萄糖的体外抗菌活性. 中国抗生素杂志, 1996, 21(1): 54 ~ 56.
  9. 胡勇有, 高健. 微生物絮凝剂的研究与应用进展. 环境科学进展, 1999, (4): 24 ~ 28.
  10. 严俊. 甲壳素的化学和应用. 化学通, 1984, 11: 26 ~ 31.

## 稻米的凝胶特性研究

熊善柏 赵思明 饶应昌 付少先 华中农业大学 武汉 430070

**摘 要** 用拉伸应力法对不同糊化时间、含水量和糊化度的大米的凝胶特性进行研究。建立了弹性模量与拉伸时间的数学模型。弹性模量具时变性, 与拉伸时间成倒数关系。糊化时间和加水量对凝胶断裂强度的响应面分析表明, 在糊化时间为 7.631min, 加水量为 56.15% 时, 断裂强度有极小值 4.793gf/mm<sup>2</sup>。糊化度、糊化时间和加水量都与时间系数成负相关。

**关键词** 大米 糊化 凝胶特性

**Abstract** The gel properties of rice flour at different gelatinization time and different water contents were studied by tensile strain method. The elasticity modulus showed strongly a time - dependent property. The mathematical model of elasticity modulus expressed a reciprocal relationship to time. The response surface of time and water content to gel displayed a mixvalue of gel strength at 4.793gf/mm<sup>2</sup> when the gelation time was 7.631min and water content 56.15%.

**Key words** Rice Gelatinization Gel properties

稻米面团经适当糊化后, 能形成具有一定弹性和强度的半透明凝胶, 其凝胶特性与含水量、糊化度等许多因素有关。凝胶的粘弹性、强度等特性对米制品的口感、速食性能以及凝胶体的加工、成型性能等都有较大影响<sup>[1-3, 13]</sup>。

在淀粉凝胶特性的研究方面, 目前多采用弹性模量法<sup>[1-3]</sup>、差式扫描量热(DSC)法<sup>[4-6]</sup>、核磁共振法等研究其糊化、老化特性及热特性等。淀粉在糊化过程中, 食品体系质构不断软化, 弹性模量会逐渐下降; 在老化过程中, 淀粉质食品体系的凝胶质构会不断硬化, 弹性模量上升。而在研究食品体系的质构特性时, 用应力流变仪、质构仪、感官评价法等研究食品的粘度、弹性模量、脆度、硬度、粘弹性、口感等, 并用这些值描述食品的质构特性<sup>[2, 5, 8, 9, 10, 12]</sup>。

通过拉、压应力试验, 可以模拟人咀嚼食物时的口感受力情况, 从而了解淀粉质凝胶食品的质构特

性, 但目前对凝胶食品体系在拉、压应力作用下的时变特性的报道较少。本文的目的是采用简单且较易实现的拉伸应力试验, 研究大米面团凝胶体的凝胶特性, 研究稻米凝胶变形(应变)的时变规律, 并建立数学模型, 为稻米凝胶的食品的生产和凝胶产品的质构特性的研究提供依据。

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

1.1.1 原料米: 东北粳米, 市售。

1.1.2 稻米粉制备: 粳米经浸泡、磨浆、吊浆、40℃热风干燥至水份含量 12% (db) 左右, 粉碎, 过 70 目筛, 即得大米粉。用 1.3.1 所描述的方法测得大米粉的碘兰值为 0.36。

1.1.3 凝胶的制备: 定量称取稻米粉加入一定量的蒸馏水, 100℃ 蒸煮一定时间, 达到一定糊化度, 即形