

文章编号: 1004-7271(2000)04-0373-03

·研究简报·

# 完全水溶性壳聚糖的制备工艺

## Preparation of water-soluble chitosan

张宗恩, 王明华, 王子飞, 刘艳

(上海水产大学食品学院, 上海 200090)

ZHANG Zong-en, WANG Ming-hua, WANG Zi-fei, LIU Yan

(College of Food Science, SFU, Shanghai 200090, China)

关键词: 水溶性壳聚糖; 均相条件; 反应时间

Key words: water-soluble chitosan; homogeneous condition; reaction time

中图分类号: TS244

文献标识码: A

甲壳质、壳聚糖是从虾、蟹壳中提取制备的生物高分子物质, 由于其无毒、可生物降解、良好的生物相容性和成膜性等优良特性, 近年来已在化工、环保、医药、食品、化妆品、农业等方面得到了广泛应用。但由于甲壳质特殊的化学结构, 几乎不溶于一般的有机溶剂、酸、碱及水中, 壳聚糖亦只溶于稀酸中, 这就大大限制了它们的广泛应用以及理论研究。因此, 制备水溶性的甲壳质、壳聚糖是研究和开发利用甲壳质、壳聚糖的重要课题<sup>[1]</sup>。

目前, 水溶性甲壳质或壳聚糖的制备主要有三种方法<sup>[2]</sup>: ①在温和均相条件下, 控制壳聚糖的脱乙酰度在 50% 左右制备水溶性壳聚糖<sup>[3-5]</sup>; ②利用甲壳质、壳聚糖分子结构中的羟基和氨基的反应活性, 在其分子主链上引入亲水集团, 得到水溶性的衍生物; ③降解壳聚糖得到低分子量的水溶性的产物。本研究将壳聚糖溶解于稀酸中, 加入乙醇、吡啶、乙酸酐的混和溶液, 使壳聚糖与乙酸酐在均相条件下进行乙酰化反应, 从而得到 50% 左右脱乙酰度的水溶性壳聚糖。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料与试剂

壳聚糖。从青岛海汇生物工程有限公司购买的蟹壳壳聚糖, 脱乙酰度为 90%。

试剂。氢氧化钠, 盐酸, 乙酸, 乙醇, 吡啶, 乙酸酐, 均为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

78-1 型磁力加热搅拌器, LD4-2A 离心机, 1012 型烘箱, 常用玻璃仪器。

### 1.3 实验方法

(1) 取 1g 壳聚糖溶解于适量 2.8% 的乙酸溶液中;

(2) 在不断搅拌的情况下, 将乙醇、吡啶和乙酸酐的混合溶液加入到上述溶液中, 在不断搅拌下室温反应数小时;

收稿日期: 2000-08-28

作者简介: 张宗恩(1964-), 男, 陕西眉县人, 讲师, 硕士, 主要从事水产资源的综合利用、水污染控制等方面的研究。

(3)反应完毕后,向体系中加入乙醇,这时有白色沉淀析出,将溶液离心后弃去上清液,用一定量的水将沉淀溶解,离心后弃去不溶物,向溶液中加入乙醇,这时有白色沉淀析出,将溶液离心后弃去上清液,用乙醇洗涤3次,在烘箱中80℃烘干,储存于干燥器中。

#### 1.4 脱乙酰度(D.D)的测定

测定方法见文献[6]。取0.2~0.3g样品,溶解于20.00mL盐酸标准溶液中,以甲基橙做指示剂,向溶液中逐滴加入氢氧化钠标准溶液,直至滴定终点,以下式计算样品的脱乙酰度:

$$\text{脱乙酰度}(\%) = \frac{203 \times 0.016(C_1V_1 - C_2V_2)}{16m + 42 \times 0.016(C_1V_1 - C_2V_2)} \times 100$$

式中, $C_1$ :盐酸标准溶液的浓度(mol/L); $C_2$ :氢氧化钠标准溶液的浓度(mol/L); $V_1$ :盐酸标准溶液的体积(mL); $V_2$ :氢氧化钠标准溶液的体积(mL); $m$ :壳聚糖的质量(g);203:甲壳质单体的相对分子质量;42:甲壳质单体与壳聚糖单体(设脱乙酰度为100%)的相对分子质量之差( $42 = 203 - 161$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 均相条件的控制

要使壳聚糖与乙酸酐在均相条件下发生反应,必须使它们溶于同一溶剂中。有报导可将二者溶于稀酸-乙酸混合溶液中,并加入少量吡啶以增加其溶解性,使之获得均相<sup>[7]</sup>。依据其原理,本实验中对均相条件的探索主要经过5个阶段,形成下面5个方案(表1)。

表1 均相条件的控制

Tab.1 The control of homogeneous condition

方案	2.8%乙酸水溶液(mL)	加入量(mL)			加入方式	反应状态	沉淀用乙醇(mL)
		①乙醇	②吡啶	③乙酸酐			
1	25	25	8	1.15	①、②、③依次加入	絮状沉淀	200
2	25	25	8	1.15	①、②混合先加入,后加入③	絮状沉淀	300
3	35	25	8	1.15	①、②混合先加入,后加入③	絮状沉淀	300
4	50	25	8	1.15	①、②混合先加入,后加入③	澄清透明	400
5	25	25	8	1.15	①、②、③混合加入	澄清透明	200

在实验的整个过程中,怎样获得理想的均相反应条件无疑是关键的,由于壳聚糖在乙酸中的溶液非常粘稠,以致于可以将磁力搅拌子粘住不能旋转。而壳聚糖的乙酰化反应是非常迅速的,几乎是在瞬间完成的,并达到反应平衡。因此在加入乙酸酐时非常容易造成局部剧烈反应,产生絮状沉淀,从而使整个反应不能在均相条件下进行。加入吡啶的目的是为了得到好的均相条件,但令人遗憾的是,即使是非常小心的逐滴加入壳聚糖的稀酸-乙酸溶液中,亦常会产生白色沉淀。试验中发现将吡啶、乙酸酐先溶解于乙醇溶液中,再加入反应容器中与壳聚糖反应,能够得到非常好的结果。

在控制均相的探索中,还发现增加乙酸溶液的用量,对于改善均相条件也是非常有效的,但乙酸溶液用量越多,在反应完后用乙醇沉淀析出也就越来越难,当用量超过50mL时,用于沉淀的乙醇已高达400mL,甚至得不到沉淀,这对节约成本显然是不利的,从表中各方案比较可见,方案5不仅可以获得良好的均相条件,而且节省了乙醇,从而降低了成本。故在以后的实验中就采取了方案5的实验方法。

### 2.2 乙酸酐用量对脱乙酰度的影响

为了确定最佳的反应计量比,设计了壳聚糖与乙酸酐的物质的量的比 $[n(\text{壳聚糖}):n(\text{乙酸酐})]$ 为1:0.5、1:1、1:2、1:2.2、1:2.5五组实验,各试剂的加入次序与加入量均采用方案5,各组的反应时间均为2h,温度为室温(25℃)。实验结果如表2所示。

从表2中可以看出,随着乙酸酐用量的增加,产品的脱乙酰度随之下降,当壳聚糖与乙酸酐的物质

的量的比为 1:2.2 时,产品的质量最好,脱乙酰度接近 50%,且具有良好的水溶性。当壳聚糖与乙酸酐的物质的量的比为 1:2.5 时,反应时已开始产生絮状凝胶,不利于反应的继续进行。

### 2.3 反应时间对脱乙酰度的影响

在确定乙酸酐的最佳用量以后,为了研究反应时间(reaction time)对脱乙酰度的影响,这里仍采用方案 5,并选择壳聚糖与乙酸酐的物质的量的比为 1:2.2,反应时间分别为 1h、2h、3h、4h、5h、6h 时,脱乙酰度分别为 54.7%、44.4%、53.4%、47.6%、47.3%、55.0%,可以看出,产品的脱乙酰度都在 50%左右,反应时间与脱乙酰度之间没有线性关系,不能够通过控制反应时间来控制产品的脱乙酰度,同时也说明此反应是快速反应。

## 3 结论

(1)在严格控制均相的条件下,高脱乙酰度的壳聚糖与乙酸酐发生乙酰化反应能够得到脱乙酰度 50%左右的水溶性壳聚糖,而且只有 50%左右脱乙酰度的壳聚糖才溶于水,大于 60%或小于 40%的壳聚糖只能溶胀,甚至不溶于水。

(2)由于壳聚糖的乙酰化反应相当迅速,将乙酸酐、吡啶溶解于乙醇中再加入到反应容器中与壳聚糖发生反应是控制均相的好方法。

(3)壳聚糖与乙酸酐的乙酰化反应是一个快速反应,反应物的物质的量的比为 1:2.2 时,产品的脱乙酰度接近 50%,水溶性最好。

### 参考文献:

- [1] 张宗恩. 甲壳质化学的研究与应用进展[J]. 上海水产大学学报, 1998, (4): 332 - 339.
- [2] 王爱勤, 贾宝全, 谭干祖, 等. 水溶性甲壳质、甲壳胺及其衍生物的制备与应用[J]. 中国海洋药物, 1996, (3): 31 - 36.
- [3] Sannan T, Kurita K, Iwakura Y. Studies on chitin, 4[J]. Makromol Chem, 1976, 177: 3589 - 3600.
- [4] Sannan T, Kurita K, Iwakura Y. Kinetics of deacetylation reaction[J]. Polym J, 1977, 9(6): 649 - 651.
- [5] Kurita K, Koyama Y, Nishizawa S, et al. Facile preparation of water - soluble chitin from chitosan[J]. Chem Lett, 1989, 1597 - 1598.
- [6] 陈洁, 杨方楼. 甲壳素脱乙酰度的测定方法[J]. 无锡轻工学院学报, 1993, 12(3): 255 - 259.
- [7] 陈鲁生. 完全水溶性壳聚糖制备条件的研究[J]. 化学通报, 1998, 8: 48 - 50.

表 2 乙酸酐用量与脱乙酰度的关系

Tab.2 Relationship between the D.D and amount of the acetic anhydride

n(壳聚糖):n(乙酸酐)	1:1	1:2	1:2.2	1:2.5
产品的脱乙酰度(%)	75.2	64.3	55.3	40.2
产品的溶解性	不溶	溶胀	易溶	溶胀