

壳聚糖及其衍生物与脂肪相互作用的研究

侯玉梅 方波 关琛 黄春兰 郁瑛芝

(华东理工大学生物工程学院, 上海, 200237)

摘要 以壳聚糖(CTS)及其衍生物为脂肪吸附剂,花生油为吸附对象,通过模拟人体消化系统做体外实验,考察了3种不同性质的壳聚糖衍生物的脂肪吸附容量,其中羟丙基三甲基壳聚糖季铵盐(HTACC)为强阳离子壳聚糖,羧甲基壳聚糖(CMCTS)为亲水性壳聚糖,十六烷基壳聚糖(CTCTS)为疏水性壳聚糖。结果表明:阳离子壳聚糖优于其他衍生物,平均每克可吸附29g油脂;CTCTS次之,每克吸附25g;CTS可吸附22g;CMCTS最差,仅为16g。以壳聚糖和阳离子衍生物为例,进一步考察了影响壳聚糖吸附脂肪的因素,研究表明:作为溶剂的盐酸溶液的pH和用量均可影响样品的吸脂能力,当样品-盐酸溶液浓度为0.01 g/mL, pH为2时,吸附效果较好。

关键词 壳聚糖,壳聚糖衍生物,脂肪吸附

壳聚糖(chitosan, 简称为 CTS)是天然存在的唯一碱性多糖,学名为 β -(1 \rightarrow 4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖,类纤维素高分子多糖,具有较好的生物相容性、血液相容性、安全性和微生物降解性等性能。由于这些优良性能,壳聚糖及其衍生物作为保健食品材料的研究日益受到人们的重视。

研究发现单纯的壳聚糖可以吸附自身质量很多倍的油脂,动物实验表明壳聚糖能有效阻止消化系统吸收胆固醇和甘油三酯,防止胆固醇及脂肪酸在体内蓄积,促进这些物质从体内排出^[1]。关于壳聚糖能够吸附油脂的机理一般认为是自身的氨基使其成为聚阳离子体,与脂肪酸的羧基发生静电桥联作用形成壳聚糖脂肪酸盐络合物,从而促进脂肪的分解,抑制其消化吸收^[2]。

Muzzarellia 等人考察了N-十二烷基壳聚糖和N-二甲胺丙基壳聚糖与橄榄油的相互作用,发现该衍生物可有效吸附油脂^[3]。Yu 和 He 用交联的N-O羧甲基壳聚糖从血清中吸附甘油三酯,每克样品可吸收3.35 mg 甘油三酯,吸附量可达50%^[4]。许加超等人研制了壳聚糖油脂乳液,观察了78名肥胖症患者应用该产品前后体重和血脂的变化。结果表明:应用了60天降低体重总有效率为97.4%,平均降低3.8 kg,胆固醇、甘油三酯明显降低^[5]。刘晓非等人研究了羟乙基壳聚糖和O-羧甲基壳聚糖对营养性肥胖大鼠体重及体脂含量的影响,结果显示食用壳聚糖衍生物添加组的大鼠体重明显降低^[6]。本文以花生油为吸附对象,探讨了3种不同性质的壳聚糖:阳离子壳聚糖羟丙基三甲基壳聚糖季铵盐(HTACC)、亲

水性壳聚糖羧甲基壳聚糖(CMCTS)和疏水性壳聚糖N-十六烷基壳聚糖(CTCTS)吸附脂肪的效果。同时,考察了影响壳聚糖吸附脂肪的因素,进一步探讨了壳聚糖的降脂机理,为功能性降脂保健食品开发新基料提供理论基础。

1 材料与仪器

壳聚糖,浙江金壳生物化学有限公司,食品级,类白色(略带珍珠色)粉末状固体,脱乙酰度(D.D)90%;花生油,山东鲁花牌,购于当地超市;阳离子壳聚糖、羧甲基壳聚糖、十六烷基壳聚糖均为实验室自制产品。

磁力恒温搅拌器(上海市曹行公社农机厂);80-2型电动离心机(江苏省金坛市宏华仪器厂)。

2 试验方法

2.1 壳聚糖及其衍生物吸附脂肪容量的测定

根据 Rokita^[7,8]等人的实验方法,通过模拟人体胃肠道消化系统的酸碱度及体温,研究了每克样品体外脂肪吸附容量(FBC)。

准确称取0.1 g样品,与3 g花生油混合,模拟人体胃肠道的酸碱度,加入pH为2.0的HCl溶液(模拟胃液酸度)10 mL,37℃(体温)恒温搅拌2 h后,用0.1 mol/L的NaOH溶液调制pH为6.4左右(模拟十二指肠的酸度),继续搅拌0.5 h后,调制pH为7.0~7.6(模拟结肠的酸度),继续搅拌2.5 h。冷却至室温,离心分离取出上层游离油层,称重。消耗部分即为被吸附量,计算每克样品吸附脂肪的质量。每个样品做5次平行实验取平均值。脂肪吸附容量按下式计算:

第一作者:硕士研究生(方波教授为责任作者)。

收稿日期:2006-06-27,改回日期:2006-08-03

$$\text{FBC/g} \cdot \text{g}^{-1} = \frac{\text{所用油的质量} - \text{游离油的质量}}{\text{样品质量}}$$

2.2 不同因素对吸脂能力的影响

准确称取 0.1 g 样品, 分别加入不同 pH 的 HCl 和不同量的 HCl 溶液, 相互作用 3 h, 按 2.1 方法测定吸附脂肪的能力。

3 结果与讨论

3.1 壳聚糖及其衍生物吸附脂肪容量的研究

人体内的脂肪主要是 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$ 的脂肪酸甘油酯, 而花生油中 $\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$ 的脂肪含量高达 80% 以上, 所以本文选用花生油为吸附对象。另外, 本文的实验温度及混合物酸碱度尽量模拟人体肠胃道环境。

壳聚糖在酸性环境下溶解形成粘稠的溶液, 加入油脂, 并搅拌, 使油脂与溶液充分接触, 随着 pH 的增大, 壳聚糖溶液与脂肪结合和包裹, 形成乳白色絮凝物。离心分离后, 上层为未被吸附的游离油脂, 中间为壳聚糖-油乳白色粘稠絮状物, 下层为水溶液。壳聚糖的衍生物吸附脂肪的过程大致相似。壳聚糖、阳离子壳聚糖、亲水性壳聚糖和疏水性壳聚糖脂肪吸附容量如图 1 所示。

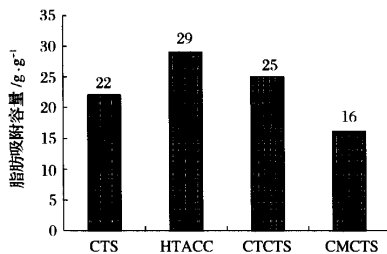


图 1 壳聚糖及其衍生物的脂肪吸附容量

由图 1 可见, 平均每克 CTS 可吸附 22g 油脂, HTACC 可吸附 29g, CTCTS 可吸附 25g, 而 CMCTS 仅吸附 16g。其中阳离子壳聚糖 HTACC 吸附脂肪的能力最好, 与壳聚糖相比, 平均每克可多吸附 7 g, 其主要原因可能是改性后的壳聚糖正电性和阳离子性增强, 使得其结合脂肪酸负离子的能力大大加强; 其次是 CTCTS, 平均每克比壳聚糖多吸附 3g, CTCTS 中引入了疏水基团十六烷基, 使壳聚糖具有一定的亲油性。当 CTCTS 与花生油相互作用时, 根据相似相溶性, 可与花生油互溶, 从而增强了壳聚糖与脂肪的结合能力; 效果较差的是水溶性羧甲基壳聚糖 CMCTS, 每克仅吸附 16g 油脂。原因可能是水溶性的壳聚糖在酸性条件下不能形成凝胶状粘稠物, 溶

液过于稀薄, 而且与油脂不互溶, 在碱性环境下无溶胶析出, 不能很好的结合与包裹脂肪。

由以上分析可得出结论, 阳离子性是壳聚糖吸附脂肪的关键因素, 增强壳聚糖的阳离子性有利于对脂肪的吸附。同时, 疏水性在一定程度上也有利于脂肪的吸附, 而亲水性降低了壳聚糖的降脂能力。

3.2 HCl 溶液 pH 值对吸附脂肪能力的影响

以壳聚糖和阳离子壳聚糖为例, 改变样品 HCl 溶液的 pH 值, 分别测定 0.01 g/mL 的 CTS 和 HTACC 在不同的 pH 下吸附脂肪的量。测定结果见图 2。

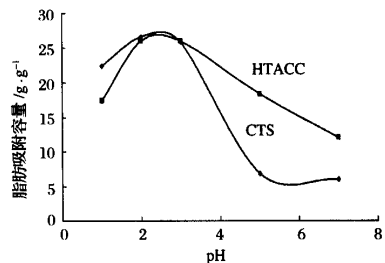


图 2 不同 pH 值对吸附脂肪能力的影响

比较 CTS 和 HTACC 两条吸附曲线, 在 pH 在 1 ~ 3 之间, CTS 和 HTACC 的吸附容量曲线大小差别不明显; pH = 2 时, 吸附效果达最好, CTS 可吸附 25.4g 油脂, 而阳离子壳聚糖可吸附 26g; pH > 3 时, 阳离子壳聚糖的吸附容量曲线的下降趋势明显比壳聚糖的平缓, 说明阳离子的引入有利于提高壳聚糖吸附油脂的能力。当 pH 为 2 ~ 3 时, 两者的吸脂能力都达最高, 说明在此范围内样品结合氢离子的能力最强, 可生成较多的阳离子 NH^+ , 壳聚糖对油脂表现出最大的结合能力, 形成乳白色的溶胶。当 pH > 4 时, 壳聚糖在此介质中的阳离子化程度很低, 很难以离子键形式与吸附质发生作用, 所以脂肪吸附能力明显下降, 离心分离后, 粉末状样品沉于离心管底部, 中间为水相, 上层为未被吸附的游离脂肪。pH 为 2 ~ 3 接近于人体胃酸的酸度, 可见壳聚糖及其衍生物在理论上适合作为降脂食品。

3.3 HCl 用量对吸附脂肪能力的影响

样品分散于不同体积的 HCl 溶液中 (pH = 2), 考察了不同体积的溶剂对样品吸脂能力的影响。测定结果见图 3。

比较 CTS 和 HTACC 2 条吸附曲线, 其脂肪吸附容量变化趋势大致相同。从整体趋势上分析, HTACC 的脂肪吸附能力优于壳聚糖, 进一步说明了

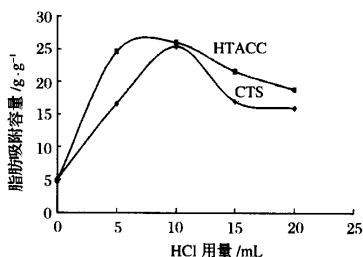


图3 HCl用量对样品吸附脂肪能力的影响

阳离子性对壳聚糖吸附脂肪的重要性。

当样品中不加 HCl 时,样品颗粒只是单纯地以物理吸附的形式与油脂结合,每克样品仅吸附 5 g 油脂。随着 HCl 溶液加入量的增大,样品阳离子性显示出来,有较多的 NH^+ 形成,从而以静电作用与脂肪酸结合形成较致密的絮凝物,使得脂肪吸附容量迅速提高。说明样品在溶胀形成粘性的溶胶的前提下,才能有效地吸附脂肪。当溶剂过多时,溶液的浓度降低,溶液过于稀薄,结合油脂的乳白色絮状物较为蓬松,在受到外力作用下(离心分离),油脂很容易脱附而渗出。由此表明样品的酸溶液浓度对其脂肪的吸附效果也有一定的影响,0.01 g/mL 为最佳浓度配比。

4 结 论

(1)作为脂肪吸附剂羟丙基三甲基壳聚糖季铵盐优于壳聚糖平均每克吸附油脂 29 g,比壳聚糖多吸附 7 g;其次是 N-十六烷基壳聚糖平均每克吸附油脂 25 g,比壳聚糖多吸附 3 g;羧甲基壳聚糖吸附效果较差,平均每克仅吸附 16 g。由此得出结论:阳离子性是壳聚糖降脂的关键因素,同时改善壳聚糖的疏水性也有利于对脂肪的吸附。

(2)盐酸溶液的 pH 对壳聚糖的降脂效果有一定影响。pH 在 0~2 之间吸附效果呈递增形式;当 pH 为 2~3 时,吸附剂的吸脂能力较好;pH>4 时,脂肪吸附容量呈递减趋势,但阳离子壳聚糖 HTACC 总体上优于壳聚糖。

(3)盐酸溶液的用量对壳聚糖的降脂效果也有一定影响,不加盐酸吸附容量仅为 5 g,随盐酸用量的增加,脂肪吸附容量提高,10 mL 左右时达最最高点。随着盐酸用量的进一步增加,吸附效果变差,而阳离子壳聚糖的吸附效果总体上优于壳聚糖。样品的浓度为 0.01 g/mL 时,吸附效果最佳。

参 考 文 献

- 1 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京:化学工业出版社,2003. 509~610
- 2 程 霜,牛梅菊,薛 勇. 壳聚糖对油脂中游离脂肪酸的吸附研究[J]. 研究与探讨,2002,23(1):13~15
- 3 Muzzarellia R A A, Fregab N, Miliani M, et al. Interaction of Chitin, chitosan, N-lauryl chitosan and N-dimethylaminoprophyl chitosan with olive oil [J]. Carbohydrate Polym, 2000, 43:263~268
- 4 Yu Y, He B. The preparation of crosslinked N, O-carboxymethyl chitosan resins and their adsorption properties for triglyceride in serum[J]. Chemical Journal of Reactive Polymers, 1997, 6 (1): 83~88
- 5 许加超,李兆杰,张爱华. 壳聚糖油酸酯的减肥效果观察[J]. 中国海洋药物,2002,21 (3):35~37
- 6 刘晓非,姚炳佳,庄旭品. 壳聚糖作为减肥药品的研究进展[J]. 高分子通报,2005(2):97~104
- 7 Czechowska Biskup R, Rokita B, Rosiak M. Radiation-induced and sonochemical degradation of chitosan as a way to increase its fat-binding capacity[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, 236:383~390
- 8 Knorr. Functional properties of chitin and chitosan[J]. Journal of Food Science, 1982, 47:593~595

Interactions of Chitosan and Its Derivatives with Fat

Hou Yumei Fang Bo, Guan Chen Huang Chunlan Yu Yingzhi

(College of Bioengineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT Chitosan(CTS), N-hydroxy propyl three methyls ammonium chloride chitosan(HTACC) of cationic chitosan derivative, carboxymethyl chitosan(CMCTS) of hydrophilic chitosan derivative and hydrophobe cetyl-chitosan (CTCTS) were used to interact with peanut oil in vitro by using a model of digestive tract in order to investigate their fat-binding capacity(FBC). The result indicated that the FBC was 22 g, 29 g, 25 g and 16 g for CTS, HTACC, CTCTS and CMCTS respectively. The effects of pH and the volume of hydrochloric acid water solution used on the fat-binding capacity were also important. When hydrochloric acid water solution concentration was 0.01 g/mL and pH=2, the FBC reached to the maximum.

Key words chitosan, chitosan derivatives, fat-binding capacity