

机械研磨降解壳聚糖的工艺研究*

蒋林斌^{1,3}, 刘大胜^{3,4}, 姚评佳^{2,3}, 魏远安^{1,3}, 何熙璞¹, 郑德森¹

1(广西大学化学化工学院, 广西南宁, 530004) 2(广西大学生命科学院, 广西南宁, 530005)

3(广西亚热带生物资源保护利用重点实验室, 广西南宁, 530005) 4(广西大学糖业工程研究中心, 广西南宁, 530005)

摘要 研究了用搅拌球磨机机械活化降解壳聚糖的工艺和用 X 射线衍射仪(XRD)、红外光谱(IR)、脱乙酰度(D. D.) 表征机械活化壳聚糖的结构。分别考察了机械活化时间、温度及搅拌速度对壳聚糖溶解度和分子质量的影响。实验结果表明, 机械力化学作用对壳聚糖的降解有明显影响, 其中搅拌速度对壳聚糖降解的影响最明显, 其次是搅拌时间, 影响最小的是温度; 机械力化学作用使壳聚糖颗粒结晶结构受到破坏, 其结构从晶态变成非晶态。

关键词 壳聚糖, 机械活化, 降解, 溶解度

壳聚糖(chitosan)是甲壳素的脱乙酰产物, 是地球上仅次于纤维素的第 2 大丰富的天然高分子聚合物, 估计自然界每年生物合成的甲壳素将近 100 亿吨^[1~3]。但不溶于水的性质, 限制了其应用领域。为增加其水溶性, 需要对壳聚糖进行降解改性, 降解方法有化学法、酶法和物理法。采用辐射、超声波和微波等物理技术降解壳聚糖均有报道, 但用机械力进行固体降解未见报道。机械力化学技术(mechanochemical process, 简称为 MCP)^[4]是指固体颗粒物质在摩擦、碰撞、冲击、剪切等机械力作用下, 诱发化学反应和诱导材料组织、晶体结构和物化性能的变化, 使部分机械能转变成物质的内能, 从而引起固体的化学活性增加^[5]。目前机械力化学在超微及纳米粉末、纳米复合材料、弥散强化合金结构材料、金属精炼、矿物和废物处理、有机材料的合成等方面的研究和应用已日益广泛^[6], 应用于壳聚糖的研究主要集中在微细化方面^[7]。

文中采用自制的高能效的搅拌球磨机对壳聚糖进行机械力化学降解, 研究了研磨时间、搅拌速度和研磨温度对壳聚糖的水溶性、降解性的影响, 并用红外光谱(IR)和 X-射线衍射仪(XRD)对壳聚糖结构变化进行表征。研究结果可为壳聚糖的进一步开发利用提供理论依据和基础数据。

1 材料与仪器

原料: 壳聚糖, 浙江金壳生物化学有限公司

第一作者: 博士研究生, 副教授(姚评佳研究员为通讯作者)。

* 国家自然科学基金(20366002-2), 广西壮族自治区教育厅资助项目(2003-22), 广西大学科研基金项目(X051009)

收稿日期: 2006-10-11, 改回日期: 2006-12-30

($M_n = 24.5 \times 10^4$ u, $DD = 92.6\%$)。

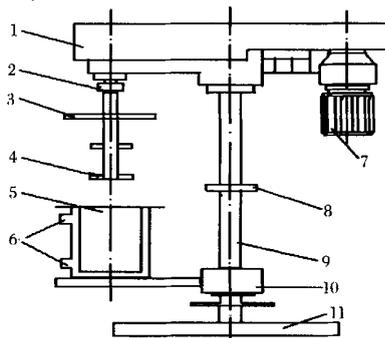
试剂: HCl、NaOH、冰醋酸、醋酸钠、苯胺蓝、酚酞等均为 AR。

仪器: 电位滴定仪、pHS-3TC 精密数显酸度计、乌氏粘度计、电子分析天平、DF-101B 集热式恒温磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂); HS-4 精密恒温浴槽(成都仪器厂); BECKMAN J-20XPI 离心机(美国产); D/MAX 2500-PC 型 X-射线衍射仪(日本理学电机公司); NXUS470 型傅立叶红外光谱仪(Nicolet)。

2 实验方法

2.1 机械研磨装置和操作方法

实验中所用机械设备为自制高能效搅拌磨, 实验装置示意图如图 1 所示。配置有调速电机, 可根据实验需要调节搅拌器的转速。研磨筒为内径 $\phi 115$ mm、高 170 mm, 有效容积 1 200 mL 带冷却套的不锈钢罐, 磨介质为 $\phi 6$ mm 的不锈钢磨球(符合食品安全)。



1—主轴箱, 2—联轴器, 3—磨筒盖板, 4—搅拌器, 5—研磨筒, 6—恒温循环水进出口, 7—调速电机, 8—限位环, 9—立柱, 10—提升装置, 11—机座

图 1 机械研磨装置示意图

操作方法:实验时先用胶管将研磨筒恒温循环水进出口与精密恒温浴槽联接,然后加入磨介质300mL(堆体积),按实验设计的要求,调节好搅拌机转速(N)和恒温槽水浴的温度(机械活化温度, T_M)后,放入30g壳聚糖,开动电机并开始计时,达到规定时间(机械活化时间, t_M)后终止搅拌,将磨球和壳聚糖取出,用分样筛将其分开。将壳聚糖样品密封保存,并及时分析。

2.2 分析方法

2.2.1 溶解度测定

准确量取蒸馏水100 mL,放入烧杯中,称取纯干样品2g(W),于25℃下一边搅拌一边缓慢加入蒸馏水中,随后高速搅拌2 min放入离心管,在5 000 r/min下离心20 min,取出25 mL溶液,在110℃干燥至恒重,得到被溶解壳聚糖量 m (g),按公式(1)求其溶解度 S %。

$$S\% = \frac{m \times 4}{W} \times 100 \quad (1)$$

2.2.2 粘均分子质量和脱乙酰度测定^[8~10]

壳聚糖粘均分子质量($M\eta$)用粘度法测定,所用Mark-Houwink方程为: $[\eta] = 6.589 \times 10^{-3} M\eta^{0.88}$,采用电位滴定法测壳聚糖的脱乙酰度(DD)。

2.2.3 样品的XRD和IR分析

用粉末法测定样品的X-射线衍射曲线和红外吸收光谱,并与原壳聚糖进行对照,分析壳聚糖颗粒的结晶结构变化。

3 结果与讨论

3.1 机械活化时间对溶解度和分子质量的影响

保持 N 为400 r/min、 T_M 为50℃,考察了不同 t_M 对壳聚糖溶解度和分子质量的影响,结果如图2所示。

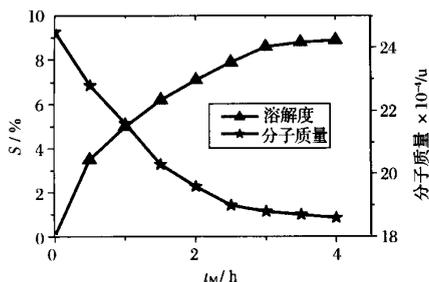


图2 机械活化时间对溶解度和分子质量的影响

由图2可见, $t_M \leq 2$ 时,壳聚糖溶解度的增加和分子质量的下降都较快,然后减缓, $t_M \geq 3$ 时壳聚糖的溶解度和分子质量基本不变。水溶性是壳聚糖的

一个重要指标,它的大小表明了壳聚糖与水结合能力的强弱,与壳聚糖的分子结构、分子质量大小等有紧密的联系。机械活化壳聚糖的溶解度增加和分子质量下降,说明壳聚糖在机械力的作用下高分子键发生断裂而发生力化学反应,其反应历程类似热引发反应,通过游离基的方式降解成低分子质量的聚合物^[11],同时机械力使其结晶结构受到了破坏,使得游离水易于渗入到壳聚糖分子内部,促进壳聚糖颗粒的溶解。

3.2 机械活化温度对溶解度和分子质量的影响

为考察机械活化温度对壳聚糖溶解度的影响,保持 t_M 为3 h、 N 为400 r/min,分别在不同的机械活化温度下对壳聚糖进行机械活化,结果如图3所示。

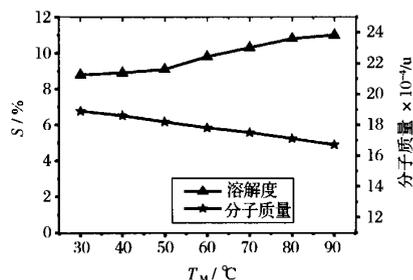


图3 机械活化温度对溶解度和分子质量的影响

由图3可见,随着 T_M 的提高,壳聚糖的溶解度和分子质量均有变化,但溶解度的增加和分子质量的下降均不明显。说明 T_M 的增加对壳聚糖的活化影响不明显。这是由于在机械搅拌下磨介质和固体颗粒壳聚糖及磨介质之间的运动摩擦,会产生很高的热能,体系内部温度很高,环境的温度 T_M 的变化不会明显改变反应体系的温度,故机械活化温度对壳聚糖的溶解度和分子质量没有明显影响。

3.3 机械搅拌速度对溶解度和分子质量的影响

保持 t_M 为3 h、 T_M 为50℃,分别在不同的搅拌速度下对壳聚糖进行机械活化,结果如图4所示。

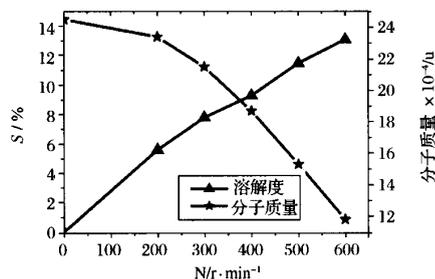


图4 机械搅拌速度对溶解度和分子质量的影响

由图4可见,随着 N 的提高,壳聚糖的溶解度随之提高,而分子质量随之下降,机械搅拌速度对壳聚糖溶解度和分子质量的影响比机械活化时间和活化温度强,说明提高搅拌强度使磨介质和壳聚糖之间产生更强烈的冲击、剪切、挤压等作用,壳聚糖表面更易被活化和发生力化学反应,有利于壳聚糖发生降解。但 N 过高一是能量消耗大,二是装置不易于控制,故 N 不宜过大。

综合以上各因素的影响规律,进行了最优工艺研究,试验结果为:当 $T_M=50^\circ\text{C}$ 、 $N=600\text{r}/\text{min}$ 、 $t_M=3\text{h}$ 时,壳聚糖的水溶性和降解性较佳。

3.4 X-射线衍射和IR分析

通过对壳聚糖X-射线衍射图样上的结晶区和非晶区的分析研究,可以了解壳聚糖经物理或化学方法变性后的颗粒结晶结构变化情况,从而对壳聚糖相关性质的变化做出评价。图5为不同机械搅拌速度($T_M=50^\circ\text{C}$ 、 $t_M=3\text{h}$)壳聚糖样品的X-射线衍射图。

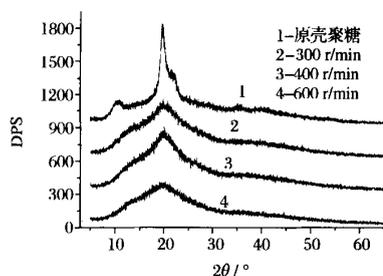


图5 机械活化壳聚糖样品的X射线衍射图

由图5可看出,原壳聚糖在 2θ 为 19.99° 处,有明显的衍射吸收峰,且其强度达到最大值,显示出典型晶体结构特征峰,在 2θ 为 10.68° 处,有1个较小的衍射吸收峰,这也属于晶体衍射,因此说在壳聚糖分子链内存在一定的晶体结构;而经机械活化的壳聚糖在 2θ 为 10.68° 处的衍射峰已消失,在 2θ 为 19.99° 处的强衍射尖峰明显减弱,当机械搅拌速度为 $600\text{r}/\text{min}$ 时,尖峰基本消失,整条曲线变成1个馒头峰,为典型的无定形结构衍射曲线。由此可看出壳聚糖在机械活化的作用下,其原有的晶态结构被破坏,说明其溶解度提高的原因一是由于机械活化过程破坏了壳聚糖的晶格结构,降低了结晶度,二是壳聚糖发生了降解,从而极大地促进了水分子和壳聚糖分子的结合。

通过图6的IR谱图可看出,机械活化壳聚糖的IR谱图与原壳聚糖的谱图基本一致,说明机械力作用使壳聚糖颗粒破裂,或使高分子主键(糖苷键)发生部分断裂,但壳聚糖分子中的官能团没有变化。

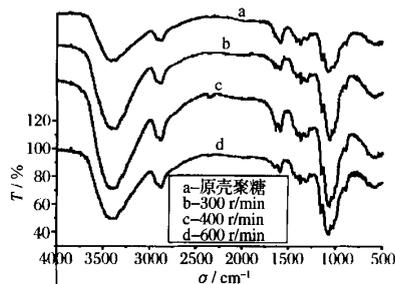


图6 机械活化壳聚糖的红外吸收光谱

3.5 机械活化壳聚糖的脱乙酰度测定

采用酸碱滴定法测定了机械活化壳聚糖的脱乙酰度,发现机械活化时间、活化温度和机械搅拌速度对脱乙酰度没有影响,结果见表1(表1中仅列出了壳聚糖经不同搅拌速度机械活化后的脱乙酰度)。其原因一,可能是短分子链的化学键不易断裂,二是可能原壳聚糖的脱乙酰度本身就很高,所以受机械力影响不大。

表1 机械搅拌速度对壳聚糖脱乙酰度的影响

| $N/\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ | 0 | 300 | 400 | 500 | 600 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DD/% | 92.59 | 92.76 | 92.58 | 92.91 | 93.20 |

4 结论

(1)机械力活化壳聚糖其工艺简单、操作方便、无污染。机械力作用可使壳聚糖的溶解度增加和分子质量下降。但与淀粉比较^[12],机械力作用提高壳聚糖水溶性的效果不够理想,其原因可能是壳聚糖的分子质量比淀粉高,另外壳聚糖为直链结构,而淀粉含有支链结构,支链更容易被机械破碎^[13],从X射线衍射图可看出,淀粉的结晶度比壳聚糖高,结晶区易被机械力破坏。壳聚糖在机械力作用下降解的效果还是明显的。

(2)机械活化壳聚糖的溶解度和分子质量受机械搅拌速度影响最大,其次是机械活化时间,影响最小的是活化温度;以上3因素的影响都是开始快,然后变慢,最后不再改变。说明当机械力足够大时,壳聚糖颗粒瞬间产生应力,超过了壳聚糖颗粒的机械强度,因而壳聚糖颗粒就发生了破碎。由于物料一般存在粉碎极限,当颗粒度很细后,尽管继续施加机械应力,粒度不再继续减小或减小的速度相当缓慢。

(3)经X-射线衍射研究表明,壳聚糖经机械活化后其冷水溶解度提高的原因一是由于机械活化过程破坏了壳聚糖的晶格结构,降低了结晶度,二是壳聚

糖高分子链发生了裂解,分子质量降低,以及大分子链的缠绕结构被松动等。

(4)文中仅仅研究了机械力对壳聚糖的水溶性和分子量的影响,为更好地了解和开发利用机械活化壳聚糖,作者将进一步研究其理化性质、化学反应活性,以及溶剂、酸性介质、助剂等对机械降解的影响。

参 考 文 献

- 郭开宇,赵谋明. 甲壳素/壳聚糖的研究进展及其在食品工业中的应用[J]. 食品与发酵工业,2000,26(1):59~63
- 吴小勇,曾庆孝,莫少芳,等. 几种壳聚糖的抑菌性能[J]. 食品与发酵工业,2005,31(2):18~21
- 胡玉洁,李青山,顾晓华,等. 天然高分子材料改性与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2003.99~100
- 魏诗榴. 粉体机械力化学[M]. 广州:华南理工大学出版社,1986
- Boldyrev V V. Mechanical activation of solid and its application to technology [J]. Journal de Chimie Physique, 1986, 83(11~12): 821~829
- 陈 鼎,严红革,黄培云. 机械力化学技术研究进展[J]. 稀有金属,2003,27(2):293~298
- 李文国,高 洸,黄华芹. 壳聚糖微细粉末化研究[J]. 广州化工,2003,32(3):34~37
- 王 伟,薄淑琴,秦 汶. 不同脱乙酰度壳聚糖 Mark-Houwink 方程的订定[J]. 中国科学(B辑),1990,(11):1 126~1 131
- 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京:化学工业出版社,2001.91~110
- 聂 莉,吴晓芳,伊 萍,等. 壳聚糖中脱乙酰度测定方法的探讨[J]. 中国卫生检验杂志,2005,15(3):328~329
- 黄玉东. 聚合物表面与界面技术[M]. 北京:化学工业出版社,2003.57~59
- 黄祖强,胡华宇,董张法,等. 机械活化法制备冷水可溶性玉米淀粉的工艺研究[J]. 食品与发酵工业,2005,31(12):1~3
- 胡 飞. 粉体机械力化学与淀粉微细化发展概况[J]. 化学工业与工程,2003,20(6):372~376

Study on Degradative Technology of Chitosan by Mechanical Activation

Jiang Linbin^{1,3}, Liu Dasheng^{3,4}, Yao Pingjia^{2,3}Wei Yuanan^{1,3}, He Xipu², Zheng Desen¹

1(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

2(College of Life Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

3(Guangxi Key Lab of subtropical Bioresource Conservation and Utilization, Guangxi University, Nanning 530004, China)

4(Research Center for Sugar Engineering and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China)

ABSTRACT With a stirring-type ball, XRD, IR and D. D., the degradative technology and structure of chitosan in the process of mechanical activation were investigated. The effects of different mechanical activating time, temperature and stirring speed on solubility and molecular weight of chitosan had been examined respectively. The results indicate that the mechanochemical process causes remarkable effect on degradation of chitosan, among which stirring speed is the most obvious on effect of degradation of chitosan. Stirring time is little-lower and stirring temperature is the lowest. The crystal structure of chitosan is destroyed by mechanochemical process and changed from polycrystalline to amorphous state.

Key words chitosan, mechanical activation, degradation, solubility

日本制定食品及食品添加剂标准和规范

2007年1月16日,日本宣布制定食品卫生法项下食品及食品添加剂标准和规范的修正案(补充规定杀虫剂残留限量),拟制定苯噻菌胺(Benthiavalicarb-isoproryl)及联苯腈酯(Bifenazate)的最大残留限量(MRLs)。涉及的产品有包括肉及可食用内脏(HS:02.01,02.02,02.03,02.04,02.05,02.06,02.07,02.08及02.10)、乳制品及蛋(HS:04.01及04.07)、可食用植物及某些根茎和块茎(HS:07.01,07.02,07.03,07.04,07.05,07.06,07.07,07.08,07.09,07.13及07.14)、可食用水果及坚果(HS:08.03,08.04,08.06,08.07,08.08,08.09,08.10及08.14)、咖啡、马黛茶及香料(HS:09.01,09.03,09.04,09.05,09.06,09.07,09.08,09.09及09.10)、油籽及油果;各类粮谷、种子和果实(HS:12.01,12.02,12.04,12.05,12.06,12.07)。评议期结束后将批准这些标准。经一定宽限期后,这些拟定标准生效。