

微波新技术制备壳聚糖的研究*

梁 亮 崔英德 罗宗铭

广东工业大学化学工程系, 广州, 510090

摘要 应用微波辐射技术, 用 50% NaOH 溶液对甲壳素进行脱乙酰基制备壳聚糖. 实验表明: 甲壳素经微波一次碱处理 15min 脱乙酰度达 77.4%, 经第 2 次微波碱处理脱乙酰度可达 90% 以上, 经 3 次以上微波碱处理脱乙酰度几乎接近 100%.

关键词 微波辐射; 壳聚糖; 甲壳素

中图分类号 TQ314

甲壳素(chitin), 是虾、蟹和昆虫等外壳的重要成份, 其学名为[(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-β-D-葡聚糖], 是 N-乙酰基-D 葡胺糖通过 β-(1,4) 甙键联结的直链状多糖. 由于大分子间强的氢键作用, 甲壳素不溶化, 也不溶于一般溶剂, 加热到 200℃ 以上则开始分解. 甲壳素若脱去分子中的乙酰基, 就转变成壳聚糖(chitosan), 组成壳聚糖的基本单位是 D-葡胺糖. 由于壳聚糖的溶解性能大大改善, 习惯上常将壳聚糖称为可溶性甲壳素. 甲壳素和壳聚糖的结构如图 1 所示.

目前国内外大多研究及生产单位制备壳聚糖的方法是: 用质量分数为 40%~60% 的浓碱液, 在 100~180℃ 下进行脱乙酰处理几小时, 得到可溶于稀酸的、脱乙酰度一般在 80% 左右的壳聚糖^[1]. 根据 Wu 和 Bough 的研究结果: 用 50% 的 NaOH 溶液, 在 100℃ 下处理甲壳素 1h, 脱乙酰度约在 70%, 而持续处理 5h, 脱乙酰度仅逐渐增加到 80%. 持续的碱处理不能有效地脱乙酰基, 而仅仅是引起壳聚糖分子链的降解^[2]. 鉴于此, 本文提出了一种利用微波辐射新技术替代传统加热, 快速制备壳聚糖的新方法. 利用这一新技术, 采用间歇式中间水洗、多次微波碱处理的工艺方法获得了高脱乙酰度壳聚糖.

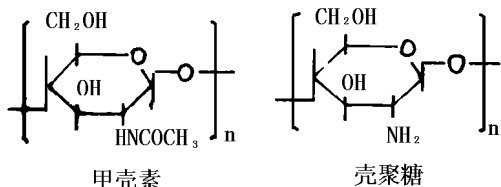


图 1 甲壳素和壳聚糖的结构

1 实验

1.1 主要药品及仪器

氢氧化钠、浓盐酸、高锰酸钾、草酸、冰醋酸等均为分析纯试剂; 微波炉(PHILIPSW-hirpool) M 602 型(功率 160~900W 可调); SWC- IIB 数字贝克曼温度仪; 乌氏粘度计、NDJ- 1 旋转粘度计; 超级恒温槽等.

1.2 甲壳素的制备

虾壳用作甲壳素的原材料. 将虾壳用 1 mol/L NaOH 溶液在 80℃ 处理 3 h, 清洗去原料中的

蛋白质和脂肪, 然后用 1 mol/L HCl 溶液在室温消化 12h. 用碱和酸重复二次处理. 甲壳质用丙酮回流脱色, 获得雪白的甲壳质. 或用 20% 高锰酸钾溶液将甲壳素浸泡 1h, 水洗后用 2% 草酸水溶液还原.

1.3 壳聚糖的制备

将上述处理后的甲壳素烘干后, 粉碎成小片状(3~ 4mm), 称取 10g 于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 250g50%NaOH 溶液, 并加盖, 放入微波炉内于 500W 下, 加热 15min 进行脱乙酰处理. 用 SWC- IIB 数字贝克曼温度计测定其反应后液温. 待处理体系移出微波炉, 静置至室温后再过滤, 用水反复洗至中性, 烘干即得脱乙酰度为 77. 4% 的壳聚糖.

1.4 脱乙酰度的测定

采用酸碱滴定法测定游离氨含量, 以求得壳聚糖的脱乙酰度^[3,4].

1.5 溶解性及溶液粘度的测定^[5,6]

称取 2g 壳聚糖样品置于烧杯中, 加入 2% 乙酸溶液 200mL, 搅拌使其溶解, 观察其溶解性. 溶液粘度在 25℃下, 用乌氏粘度计(高粘度用 NDJ- 1 旋转粘度计)测定.

2 结果讨论

2.1 微波辐射制备壳聚糖工艺条件的确定

在微波辐射作用下, 微波能对试样的耗散是通过偶极分子旋转和离子传导两种机理来实现的^[7]. 被作用物质的分子从相对静态瞬间转变成动态, 即极性分子接受微波辐射能量后, 通过分子偶极以每秒数十亿次的高速旋转产生热效应. 由于此瞬间变态是从被作用物质内部进行, 故常称为内加热(靠热传导和对流过程的加热称为外加热). 由于微波加热的速度非常快, 易出现局部过热^[8]. 为了获得较好的微波制备壳聚糖的工艺条件及研究甲壳素在脱乙酰基过程中, 微波用功率、反应时间, 处理用碱液浓度及碱的用量等因素对脱乙酰度的影响, 在一些实验的基础上我们设计了一组正交试验方案, 并分别对各自产品进行了溶解性和 2% 溶液粘度值的测定, 结果如表 1 所示. 另外, 我们在确定因素水平时, 也做过在边界条件之外(750W, 900W, 15min, 20min)的试验, 由于反应太快, 所升温度过高, 容器容易损坏, 反应不好控制. 故采用 500W, 15min 的条件.

表 1 微波制备壳聚糖 L₉(3⁴)及其溶解性、粘度检测

实验 序号	微波 功率 /W	辐射 时间 / min	NaOH 浓度 $w / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	NaOH 溶 液用量 / g	脱乙酰度 / %	溶解性 (2% 乙酸)	粘度 $/ \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$
1	500	9	0. 138	200	69. 17	全溶	8. 68
2	500	12	0. 100	300	62. 26	全溶	9. 47
3	500	15	0. 125	250	77. 42	全溶	8. 15
4	350	9	0. 100	250	39. 57	部分溶	—
5	350	12	0. 125	200	66. 90	全溶	8. 57
6	350	15	0. 138	300	69. 23	全溶	8. 40
7	160	9	0. 125	300	44. 16	部分溶	—
8	160	12	0. 138	250	48. 34	部分溶	—
9	160	15	0. 100	200	41. 00	部分溶	—

通过对表 1 数据进行极差分析发现,微波功率的极差值最大,其次是碱的浓度和加热时间.在反应过程中碱液的用量对脱乙酰度的影响虽为最小,但碱液用量太少会使在加热过程中样品出现过热,致使样品局部烧焦,因此,甲壳素与碱液比例宜选定在 1: 25(*w / w*),这里需要特别指出的是,在制备高脱乙酰度壳聚糖的过程中,我们使用的方法是碱处理用水冲洗的中间物,而不是采用简单的连续微波碱处理加热.经第二次微波碱处理,其脱乙酰度达到了 91. 56%,即第二次处理脱乙酰基进度为 14. 14%,这一脱乙酰水平进步很大.这比在 100℃ 下,50% NaOH 碱液进一步处理 5h,脱乙酰度只增加到 10% 已明显有利,若换算成单位时间脱乙酰度表示,微波碱处理比常规加热碱处理效率提高 11. 3 倍.表 2 列出了甲壳素经四次微波碱处理甲壳素脱乙酰度值的变化.

表 2 经多次微波辐射碱处理甲壳素脱乙酰基的变化¹⁾

次序	脱乙酰度 / %	溶解性 (2% 乙酸)	粘度 / 10 ⁻³ Pa·s
1	77. 4	全溶	8. 15
2	91. 56	全溶	7. 65
3	98. 01	全溶	7. 64
4	99. 81	全溶	7. 45

1) 微波辐射条件: 功率 500W; 时间 15min

这一结果显示: 在制备高脱乙酰度壳聚糖中,中间产物采用水洗及时移走甲壳素中水解脱下的乙酰基,对壳聚糖进一步脱乙酰基制备高脱乙酰度壳聚糖是十分重要的一个环节.在微波辐射能的作用下,微波能的耗散可使反应体系温度迅速升高,足以使甲壳素分子中的乙酰基在碱的作用下迅速水解,减少与碱液接触的时间,避免壳聚糖分子的降解.

2. 2 壳聚糖在 2% 乙酸溶液中的溶解性及粘度

脱乙酰度大于 60% 的壳聚糖几乎全都溶于 2% 的乙酸溶液中,而脱乙酰度为 30% ~ 50% 的壳聚糖只有部分溶于或不溶于 2% 乙酸溶液中(见表 1).如前所述脱乙酰度较小的样品中某些部位几乎没有脱乙酰化,分子间由于氢键的作用,仍存在有序结构,因此这部分样品只能溶胀,而不溶解,故溶液中存在部分不溶物质.而脱乙酰度大的壳聚糖,由于游离氨基的存在,溶解性大大改善.不同脱乙酰度的壳聚糖在 2% 乙酸溶液中溶解度不同,通常其粘度也不同,其粘度随脱乙酰度的增大而减少.这一现象在常规加热脱乙酰化处理中,由于壳聚糖分子的降解而更明显.从表 2 可见,采用微波辐射处理脱乙酰化迅速的增大并未给溶液粘度带来大的降低,该现象表明: 采用微波活化处理制备高脱乙酰度壳聚糖有利于减少壳聚糖分子链的分子降解.

3 结论

采用微波辐射加热制备壳聚糖,不仅作用时间短,能耗低,而且可避免长时间在碱液作用下带来的分子链降解.实验表明,微波辐射碱液处理比常规加热碱液处理效率提高 11 倍多.经多次实验表明,该反应重复性好,是很值得深入研究和可望工业化规模开发的生产工艺方法.

(下转第 81 页)

On Solvability of a Certain Class Non-Linear Singular Integral Equation

Zhao Shanji¹⁾ Zeng Wenqu²⁾

1) Dept of Maths. Jiang Men Education Emstitute, 520900

2) Postgraduate Education office GDUT, 510090

Abstract When R_1, R_2 is amply big or $\omega_1, \omega_2, \omega$ is in conformity with certain conditions, the following nonlinear singular integral equation

$$u(x) = \int_a^b \frac{f[x, s, u(x)]}{s-x} ds$$

has at least one solution in functional class $H_{K_1, K_2}(\omega_1, \omega_2, \omega)$. It is right to general non-linear singulary integral equation, too.

Key words non-linear; singular integral equation; Holder functional class

(责任编辑: 利 民)

(上接第 65 页)

参 考 文 献

- 1 John Wiley, Sons. Inc. J of Applied Polymer Sciences. 1983, 28: 1909~ 1917
- 2 A C M Wu, W A Bough. in Proceedings of the First International Conference of Chitin/Chitosan, R. A. A. Muzarelli and E. R. Pariser, Eds. MIT, Cambridge, Mass., 1978, 88
- 3 汪志君. 碱量法测定壳聚糖中的胺基. 化学世界, 1986, (1): 22~ 23
- 4 陈振宁, 郭慎满. 碱量法测定壳聚糖中胺基方法的改进. 化学通报, 1990, (10): 42~ 43
- 5 张秋华, 骆赞椿, 徐敏. 水溶性甲壳素衍生物溶液粘度的研究. 化学世界, 1997, (1): 35~ 38
- 6 杜兰平, 徐崇泉, 郭慎满等. 壳聚糖的溶解性及其溶液粘度的研究. 化学与粘合, 1989, (4): 213~ 216
- 7 梁亮, 梁逸曹. 微波辐射技术在有机合成中的应用. 化学通报, 1996, (3): 26~ 32

Study on Preparation of Chitosan with Microwave New Technology

Liang Liang Cui Yingde Luo Zongming

Dept. of Chemical Engineering. GDUT, Guangzhou 510090

Abstract Using microwave radiation technology, the chitosan is prepared by chitin deacetylation in about 50% sodium hydroxide solution. The experiments show that the deacetylation is 77% once in fifteen minutes. It almost reaches 100% deacetylation by three times and over.

Key words chitin; chitosan, microwave; radiation

(责任编辑: 杨耀辉)