

文章编号: 1000-5013(2011)04-0418-04

雪虾壳为原料的壳聚糖制备与表征

魏燕芳, 宋一梟

(华侨大学 化工学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 以废弃的雪虾壳为原料, 采用化学法制备壳聚糖. 通过正交实验对两种不同脱钙剂条件下的制备过程进行优化, 分别测定产物的产率、粘度、粘均分子量和脱乙酰度. 分析结果表明: 除产率略高外, 以硝酸为脱钙剂的制备条件各指标均略低于以盐酸为脱钙剂的制备条件. 最后, 采用红外光谱法、热重法和差示扫描热重法对产物进行结构表征.

关键词: 雪虾壳; 壳聚糖; 化学制备法; 脱钙剂

中图分类号: O 636.1

文献标志码: A

壳聚糖(Chitosan)是自然界唯一的碱性多糖^[1], 具有良好的生物相容性、可降解性、吸湿性、保湿性, 以及有明显的抗菌、抑菌作用^[2]. 我国海岸线较长, 壳聚糖制备原料较充足, 因此壳聚糖的制备研究一直是个热门方向^[3-5]. 目前, 壳聚糖的制备方法主要有化学制备法、生物降解法和机械加工法. 在工业壳聚糖制作过程中, 大多采用稀盐酸作为脱钙剂, 而由于盐酸挥发性大, 不仅对生产机械腐蚀大, 而且对工作人员健康危害也较大. 稀硝酸的挥发性较小, 且相同浓度的硝酸氧化性要强于盐酸, 故可使用较低浓度硝酸取代盐酸作为脱钙剂, 不仅可以改善盐酸的缺陷, 而且可以提高经济效率. 本文以废弃的雪虾壳为原料, 采用化学法^[6]制备壳聚糖.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

(1) 试剂. 雪虾壳(购自广西北海); 盐酸, 硝酸, 氢氧化钠, 高锰酸钾等都为分析纯.

(2) 仪器. NEXVS-470 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司), STA-449 型综合热分析仪(德国 Netzsch 仪器制造有限公司), NDJ-79 型旋转黏度计(上海地学仪器研究所), DHG-9031 型电热恒温鼓风干燥箱(上海荣丰科学仪器有限公司).

1.2 测定方法

(1) 按照参考文献^[7]的测定方法测定脱乙酰度.

(2) 先测定壳聚糖溶液在不同浓度下的表观粘度值, 然后根据两者之间的线性关系外推得到壳聚糖的特性粘度^[8-10].

(3) 根据 Mark-Houwink 方程, 可得到样品的粘均相对分子质量^[8-10].

1.3 表征方法

(1) 红外光谱分析. 称取 1 mg 经干燥的试样, 与 100~200 mg 经干燥的 KBr 粉末在玛瑙研钵中轻轻研磨均匀, 经压片机压成薄片, 随即进行红外光谱(IR)测定.

(2) 热性能分析. 称取 5~10 mg 样品进行差示扫描量热法(DSC)热分析和热失重分析, 其升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围是室温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高纯氮气的流速为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

收稿日期: 2010-10-19

通信作者: 魏燕芳(1979-), 女, 讲师, 主要从事环境污染治理的研究. E-mail: weiyangfang@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(2006J0135); 华侨大学科研基金资助项目(07HZR15)

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

以温度(A)、脱钙剂(HCl 或 HNO₃)的质量分数(B)、脱蛋白 NaOH 的质量分数(C)、脱乙酰 NaOH 的质量分数(D)为 4 个因素,进行 $L_9(3^4)$ 正交试验,结果如表 1 所示. 表 1 中: t 为温度; w_1, w_2, w_3 分别为脱钙剂、脱蛋白 NaOH 和脱乙酰 NaOH 的质量分数; γ 为产率; D_D 为脱乙酰度; η 为粘度; M 为粘均相对分子质量.

表 1 正交实验结果
Tab. 1 Results of orthogonal experiment

编号	A ($t/^{\circ}\text{C}$)	B ($w_1/\%$)	C ($w_2/\%$)	D ($w_3/\%$)	$\gamma/\%$		$D_D/\%$		$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$		M	
					HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
1	65	4	4	40	9.13	14.33	66.28	61.44	370	351	124 411	115 508
2	65	6	6	50	9.76	15.66	71.36	68.16	442	429	159 816	153 236
3	65	8	8	60	13.03	13.22	80.78	75.93	376	393	127 262	135 440
4	75	4	6	60	12.30	11.08	68.53	60.12	456	407	166 992	142 285
5	75	6	8	40	14.77	17.99	70.12	67.01	331	289	106 347	87 847
6	75	8	4	50	11.93	13.64	73.11	63.34	394	431	135 926	154 243
7	85	4	8	50	17.88	10.04	66.89	57.91	241	229	68 019	63 297
8	85	6	4	60	7.98	13.78	70.28	67.58	293	326	89 564	104 091
9	85	8	6	40	9.54	15.05	70.42	65.09	280	247	84 019	70 415

2.2 正交实验分析

从表 1 的正交实验结果,可以分别计算得到不同脱钙剂的脱乙酰度、产率、粘度和粘均相对分子量的均值(K),如表 2~5 所示. 从表 2~5 的分析结果可以得到以下几点结论.

表 2 壳聚糖的脱乙酰度分析
Tab. 2 Analysis of deacetylation of chitosan

均值	A		B		C		D	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
K_1	72.81	68.51	67.23	59.82	69.89	64.12	68.94	64.51
K_2	70.59	63.49	70.59	67.68	70.11	64.46	70.45	63.14
K_3	69.20	63.53	74.77	68.12	72.60	66.95	73.20	67.88

表 3 壳聚糖的产率分析
Tab. 3 Analysis of production rate of chitosan

均值	A		B		C		D	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
K_1	10.64	14.40	13.10	11.82	9.68	13.92	11.15	15.79
K_2	13.00	14.24	10.84	15.81	10.53	13.93	13.19	13.11
K_3	11.80	12.96	11.50	13.97	15.23	13.75	11.10	12.69

表 4 壳聚糖的粘度分析
Tab. 4 Analysis of viscosity of chitosan

均值	A		B		C		D	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
K_1	355.67	391.00	352.33	329.00	327.00	369.33	327.00	295.67
K_2	355.33	375.67	392.67	348.00	359.00	361.00	359.00	363.00
K_3	350.00	267.33	316.00	357.00	375.00	303.67	375.00	375.33

(1) 在 $A_1B_3C_3D_3$ 优化组合条件下,两种脱钙剂制得的壳聚糖的脱乙酰度最高,分别为 85.43%, 81.13%.

(2) 在 $A_2B_1C_3D_2$ 优化组合条件下,盐酸作为脱钙剂制得的壳聚糖的产率最高,达 19.53%;而在 $A_1B_2C_2D_1$ 优化组合条件下,硝酸作为脱钙剂制得的壳聚糖的产率最高,达 20.18%.

(3) 在 $A_1B_1C_1D_3$ 优化组合条件下,盐酸作为脱钙剂制得的壳聚糖的粘度最高,达 $487\text{ mPa}\cdot\text{s}$;而在 $A_1B_3C_1D_3$ 优化组合条件下,硝酸作为脱钙剂制得的壳聚糖的粘度最高,达 $466\text{ mPa}\cdot\text{s}$.

表 5 壳聚糖的粘均分子量分析

Tab. 5 Analysis of average viscosity molecular mass of chitosan

均值	A		B		C		D	
	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl	HNO ₃
K_1	137 163.00	134 714.67	119 807.33	107 030.00	116 633.67	124 614.00	104 925.67	91 256.67
K_2	136 421.67	128 125.00	118 575.67	115 058.00	136 942.33	121 978.67	121 253.67	123 592.00
K_3	80 534.00	79 267.67	115 735.67	120 019.33	100 542.67	95 514.67	127 939.33	127 258.67

(4) 在 $A_1B_1C_2D_3$ 优化组合条件下,盐酸作为脱钙剂制得的壳聚糖的粘均分子量最高,达 $698\ 813$;而在 $A_1B_3C_1D_3$ 优化组合条件下,硝酸作为脱钙剂制得的壳聚糖的粘均分子量最高,达 $657\ 604$.

经比较分析,除产率略高外,以硝酸为脱钙剂的制备条件各指标均略低于以盐酸为脱钙剂的制备条件.这主要是因为相同浓度的硝酸的氧化性大于盐酸,易引起壳聚糖分子主链降解.

2.3 壳聚糖的表征

2.3.1 红外测试分析 取制备好的样品进行红外测试,结果如图 1 所示.由图 1 可知,在 $3\ 439.79, 2\ 882.33, 2\ 884.44, 1\ 013$ 和 $1\ 120\text{ cm}^{-1}$ 等处出现的吸收峰分别为残糖基上的羟基和氨基,残糖基上的甲基或次甲基的伸缩振动,以及 C_6-OH 一级羟基和 C_3-OH 二级羟基的吸收峰;而在 $1\ 656, 1\ 460, 1\ 310\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰则分别是壳聚糖的酰胺 I 谱带、酰胺 II 谱带和酰胺 III 谱带^[1].以上特征峰可以说明,制备的壳聚糖是成功的.

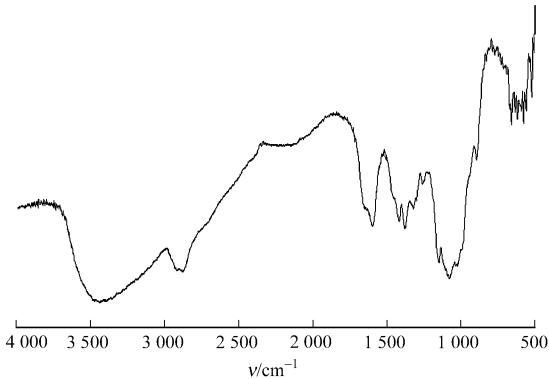


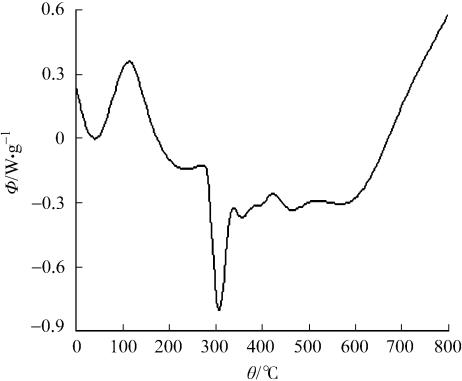
图 1 壳聚糖的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of chitosan

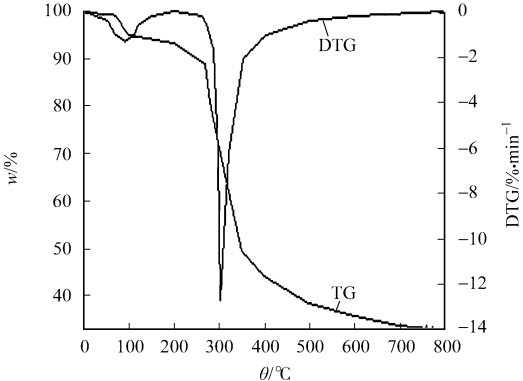
2.3.2 热性能测试分析 取制备好的样品进行差示扫描量热法(DSC)热分析和热失质量(TG)分析,分别如图 2 所示.

由图 2(a)可知,壳聚糖热分解分为 3 个阶段:(1)失去样品中水的阶段,该阶段分子结构依然完整;(2)热分解阶段,该阶段分子链降解;(3)热分解平稳阶段,该阶段在 $306\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的曲线出现第 1 个强放热峰,是因为发生了解.

由图 2(b)可知, $301\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的壳聚糖质量损失率最大,在壳聚糖分子中,乙酰基所占密度比其他侧基要大;另外,由于乙酰基上羧基的存在,使 $C-N$ 键上电子云偏向 C 方向.



(a) DSC 曲线



(b) TG 曲线

图 2 壳聚糖的热性能分析

Fig. 2 Thermal performance analysis of chitosan

综合 DSC 和 TG 分析结果可知,放热峰的峰顶对应温度与热失重所显示分解温度保持一致,说明在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时,壳聚糖发生分解反应,脱掉乙酰基.

3 结束语

利用废弃的雪虾壳为原料制备壳聚糖,取得了较好的效果,为雪虾壳的综合利用提供依据,并为壳聚糖的制备提供新的原料来源.实验结果表明:以硝酸为脱钙剂所制得的壳聚糖与以盐酸为脱钙剂所制得的壳聚糖各主要质量指标近似,操作步骤无显著差异,据此可认为其具有改良目前工业制备过程的可能性.

参考文献:

- [1] 蒋挺大.壳聚糖[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] PILLAI C K S,PAUL W,SHARMA C P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation [J]. Progress in Polymer Science,2009,7(34):641-678.
- [3] 刘斌,孙向英,徐金瑞.壳聚糖在分析化学中的应用[J].华侨大学学报:自然科学版,2003,24(3):225-233.
- [4] ALSAGHEER F A,AI-SUGHAYER M A,MUSLIM S,et al. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf[J]. Carbohydrate Polymers,2009,2(77):410-419.
- [5] SALEHI R,ARAMI M,MOHAMMAD N M,et al. Novel biocompatible composite (chitosan-zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties[J]. Colloids and Surfaces (B): Biointerfaces, 2010,80(1):86-93.
- [6] 付宁,杨俊玲,倪磊.壳聚糖制备条件的研究和结构表征[J].天津工业大学学报,2009,28(2):63-66.
- [7] 高溪,刘静.壳聚糖的制备及其在水处理中的应用[J].化工科技市场,2008(5):9-13.
- [8] 鲁孝俊,林杰.不同分子量壳聚糖的制备及测定[J].辽宁丝绸,2007(1):20-21.
- [9] 贺岚,白海红,艾有年.粘度法测定壳聚糖分子量的一些体会[J].中国卫生检验方法,2001,11(5):631-632.
- [10] 范金石,陈国华,孙明昆,等.壳聚糖特性粘度的快速测定[J].青岛海洋大学学报:自然科学版,2002,32(2):296-300.

Preparation and Characterization of Chitosan with Snow Shrimp Shells as Raw Materials

WEI Yan-fang, SONG Yi-xiao

(College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Chitosan was prepared by chemical process using snow shrimp shells as raw materials. The process was optimized by orthogonal experiment and the influences of two different decalcifying reagents were studied. Some indexes, such as productivity, viscosity, average viscosity molecular mass and degree of deacetylation were determined. As a result, all indexes of the process which used nitric acid as decalcifying agent were lower than the process which used hydrochloric acid as decalcifying agent except productivity. Lastly, structure characterization of chitosan was analysed by infra-red spectrum, thermogravimetry and differential scanning calorimetry.

Keywords: snow shrimp shells; chitosan; chemical preparation; decalcifying reagent

(责任编辑:黄晓楠 英文审校:刘源岗)