

# 壳聚糖的乳化性能、絮凝能力和 $\text{Ca}^{2+}$ 螯合能力

吴小勇<sup>1</sup>, 曾庆孝<sup>2</sup>

(1. 广东药学院公共卫生学院, 广东 广州 510310) (2. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640)

**摘要:** 壳聚糖的乳化性能、絮凝能力和金属离子螯合能力对其应用, 特别是对其在食品工业中的应用有重大影响。本文研究了特性粘度和脱乙酰度对壳聚糖乳化性能、絮凝能力和  $\text{Ca}^{2+}$  螯合能力的影响, 结果表明, 脱乙酰度相同的壳聚糖, 特性粘度越高, 乳化能力和乳化稳定性越好, 絮凝能力和  $\text{Ca}^{2+}$  螯合能力越强; 而对于特性粘度相近的壳聚糖, 脱乙酰度越高, 乳化能力和乳化稳定性反而越差, 但絮凝能力和  $\text{Ca}^{2+}$  螯合能力, 随壳聚糖脱乙酰度升高而增强。

**关键词:** 壳聚糖; 乳化性能; 絮凝能力; 螯合能力

中图分类号: TS201.7; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)10-0011-04

## Emulsifying Characteristics, Flocculating Property and $\text{Ca}^{2+}$ Chelating Ability of Chitosan

WU Xiao-yong<sup>1</sup>, ZENG Qing-xiao<sup>2</sup>

(1. College of Public Health, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510310, China)

(2. College of Light Industry and Food Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The emulsifying characteristics, flocculating property and chelating ability of chitosan were important to its application, especially in the food industry. In the study, the effects of the intrinsic viscosity ( $[\eta]$ ) and the degree of deacetylation (DD) of chitosan on its three above-mentioned characteristics were investigated. Results showed that, for the chitosan with the same DD value, the higher the  $[\eta]$  value, the better the emulsifying property, stability, flocculating property and the  $\text{Ca}^{2+}$  chelating ability. For those with similar  $[\eta]$  value, the higher the DD value, the lower the emulsifying property and stability, but their flocculating property and the  $\text{Ca}^{2+}$  chelating ability were improved with the increase of their DD value.

**Key words:** chitosan; emulsifying characteristics; flocculating property; chelating ability

自然界的有机物, 数量最大的是纤维素, 其次是蛋白质, 排在第三位的是甲壳素, 估计每年甲壳素的生物合成量达 100 亿吨<sup>[1]</sup>。壳聚糖是甲壳素脱乙酰反应产物, 由于其天然无毒, 具有良好的成膜性能、抑菌性能和其他功能特性, 壳聚糖在工农业生产、环境保护、医药卫生等领域具有十分广阔的应用前景。壳聚糖的乳化性能、絮凝能力和金属离子螯合能力对其应用, 特别是对其在食品工业中的应用有重大影响, 但是目前关于壳聚糖这些方面的性质的研究报道并不多见; 本文就特性粘度和脱乙酰度对壳聚糖乳化性能、絮凝能力和  $\text{Ca}^{2+}$  螯合能力的影响进行了初步研究。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和仪器

收稿日期: 2007-07-11

基金项目: 广东省科技厅资助项目 (2002C20314)

作者简介: 吴小勇 (1972-), 男, 讲师, 壳聚糖制备及其应用研究

### 1.1.1 壳聚糖

壳聚糖样品及其基本参数见表 1。

表 1 壳聚糖样品一览表

| 样品编号      | DD 值/% | 特性粘度/(mL/g) |
|-----------|--------|-------------|
| CS0811    | 75.3   | 562.0       |
| CS0811-30 | 75.3   | 423.3       |
| CS0811-60 | 75.3   | 408.5       |
| CS0811-90 | 75.3   | 319.8       |
| CS0903    | 93.7   | 482.0       |
| CS0903-30 | 93.7   | 310.3       |
| CS0903-60 | 93.7   | 308.0       |
| CS0903-90 | 93.7   | 290.0       |
| CS1212    | 83.6   | 361.3       |

其中 CS0811 和 CS0903 为浙江澳兴公司的样品, CS0811-30/60/90 和 CS0903-30/60/90 分别为 CS0811 和 CS0903 经超声波降解 30 min、60 min、90 min 后得到的产物; CS1212 为自制壳聚糖。样品的制备及其

相关指标的测定方法同文献<sup>[2]</sup>。

### 1.1.2 其他药品和试剂

氢氧化钠、盐酸、乙酸、乙酸钠均为分析纯，液体石蜡（化学纯，汕头光华化学厂），紫脲酸铵（分析纯，上海三爱思试剂有限公司）。

### 1.1.3 实验仪器

乌氏粘度计（Φ=0.78 mm，上海玻璃仪器一厂）、pHS-25 型 pH 计（上海雷磁仪器厂）、721 型分光光度计（上海分析仪器三厂）、JA1003 电子天平（上海天平仪器厂）、JY92-2D 超声波细胞粉碎机（宁波新芝科器研究所）、LOC-1M 冷冻干燥机（德国 Chirst 公司）。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 壳聚糖乳化性能测定

壳聚糖样品溶于浓度为 1% (v/v) 的醋酸，制成浓度为 0.1% (m/v) 的样品溶液，取样品溶液 10.0 mL 与等体积的液体石蜡于 25 mL 小烧杯内，然后用功率为 400 W 的超声波处理 5 min，使样品溶液与液体石蜡混合乳化，超声波处理结束后，立即把乳化混合液移入带刻度的 25 mL 试管内，试管置于 37 °C 恒温水浴锅内，10 min 后观测并记录乳化层的体积，此后每 30 min 观测和记录乳化层体积一次，持续 5 h 后结束。样品乳化能力和乳化稳定性的计算公式如下：

$$\text{乳化能力} = \frac{\text{乳化层体积}}{\text{液体总体积}}$$

$$\text{乳化稳定性} = \frac{\text{一定时间后乳化层体积}}{\text{最初乳化层的体积}}$$

### 1.2.2 壳聚糖絮凝能力的测定

壳聚糖营养肉汤培养基的配制同文献<sup>[2]</sup>。灭菌后的壳聚糖营养肉汤培养基经冷却后用定性滤纸过滤，然后用 721 型分光光度计在 650 nm 处测定滤液的透光率。壳聚糖的絮凝能力由过滤后溶液在 650 nm 处的透光率来反映，透光率越高表示壳聚糖的絮凝能力越强<sup>[3]</sup>。

### 1.2.3 壳聚糖 Ca<sup>2+</sup>螯合能力的测定<sup>[4]</sup>

#### 1.2.3.1 标准曲线的绘制

配制好氯化钙饱和溶液、0.3% 的紫脲酸铵显色剂，再取 6 支 10 mL 带塞试管按表 2 的方法向试管内加入氯化钙饱和溶液、0.3% 紫脲酸铵显色剂和蒸馏水，然后振荡均匀，30 min 后，再以 0# 溶液为空白，用 721 型分光光度计在 506 nm 处测定其吸光度值 A<sub>506</sub>，然后以氯化钙饱和溶液的体积 (mL) 为横坐标，以溶液的吸光值为纵坐标绘制标准曲线（见图 1），用

Microsoft Excel 软件对标准曲线进行线性回归处理，通过 R<sup>2</sup> 值来判定溶液的吸光值与其 Ca<sup>2+</sup>离子浓度的线性相关性，结果表明溶液的吸光值与其 Ca<sup>2+</sup>离子浓度的线性相关性良好。

表 2 不同 Ca<sup>2+</sup>离子浓度的标准测试液的配制

| 试管编号         | 0# | 1# | 2# | 3# | 4# | 5# |
|--------------|----|----|----|----|----|----|
| 饱和氯化钙溶液体积/mL | 0  | 1  | 2  | 4  | 6  | 8  |
| 显示剂/mL       | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  |
| 蒸馏水/mL       | 9  | 8  | 7  | 5  | 3  | 1  |

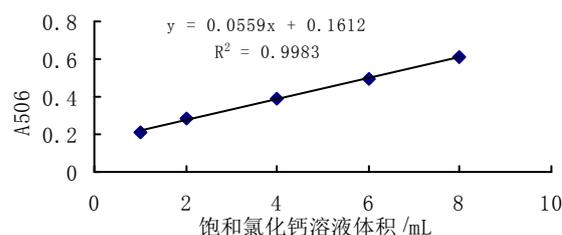


图 1 钙离子浓度测定的标准曲线

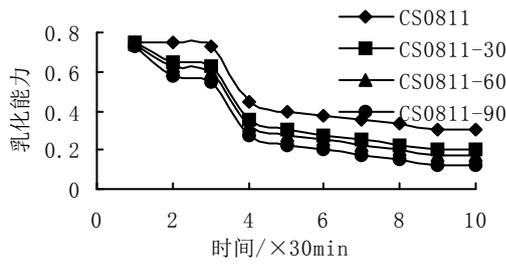
#### 1.2.3.2 壳聚糖 Ca<sup>2+</sup>螯合能力的测定

用 1% (v/v) 的醋酸溶液溶解壳聚糖样品，配制 0.1% (m/v) 的壳聚糖溶液，并用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液或 1.0 mol/L 的 HCl 溶液调节样品溶液的 pH 6.0，然后取 10.0 mL 样品溶液与同体积的氯化钙饱和溶液形成螯合沉淀，过滤后取滤液 9.0 mL 与 0.3% 紫脲酸铵显色剂 1.0 mL 混合，摇匀，显色反应 30 min，然后用 721 型分光光度计在 506 nm 处测定其吸光度值 A<sub>506</sub>，以吸光值的高低来衡量溶液中残余钙离子含量，吸光值越大，表示溶液中残留的 Ca<sup>2+</sup>浓度越高，说明壳聚糖对 Ca<sup>2+</sup>螯合能力就越低，反之亦然。

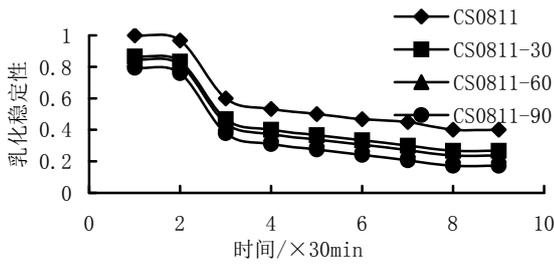
## 2 结果与讨论

### 2.1 特性粘度和脱乙酰度对壳聚糖乳化性能的影响

壳聚糖是一种高分子多聚物，分子链上有亲水的 -OH 和 -NH<sub>2</sub>，还有疏水的乙酰基，所以壳聚糖具有一定的乳化能力，但是关于壳聚糖乳化性能的研究国内外并不多见<sup>[5-6]</sup>。本实验研究了壳聚糖的脱乙酰度和特性粘度对壳聚糖乳化能力和乳化稳定性的影响，实验结果见图 2~4。从图 2 和图 3 可以看出：脱乙酰度相同（同一种壳聚糖），特性粘度不同（降解程度不同）的壳聚糖其乳化能力和乳化稳定性随着特性粘度的降低而逐渐减小。图 4 的结果表明，特性粘度相近的壳聚糖，其乳化能力和乳化稳定性随壳聚糖脱乙酰度的升高而降低。这可能是由于，脱乙酰度越高，壳聚糖分子链上自由氨基的比例就越高，其亲水性也就越强，因此其乳化能力和乳化稳定性就会降低。

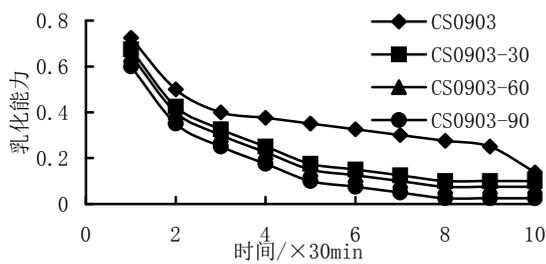


(a) 乳化能力

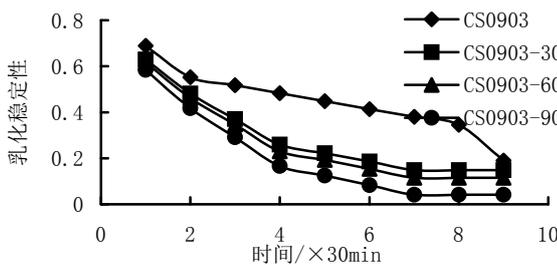


(b) 乳化稳定性

图2 壳聚糖CS0811及其超声波降解产物乳化能力(a)和乳化稳定性(b)的比较

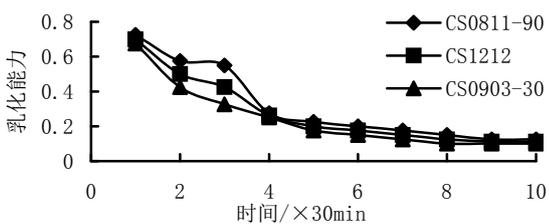


(a) 乳化能力

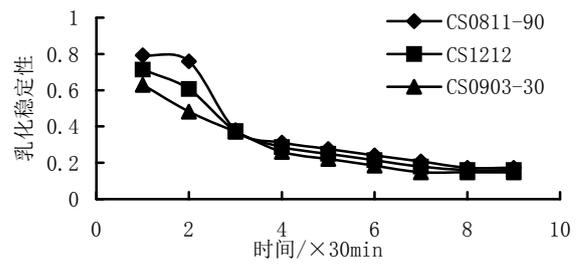


(b) 乳化稳定性

图3 壳聚糖CS0903及其超声波降解产物乳化能力(a)和乳化稳定性(b)的比较



(a) 乳化能力

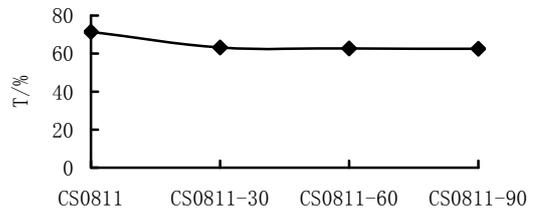


(b) 乳化稳定性

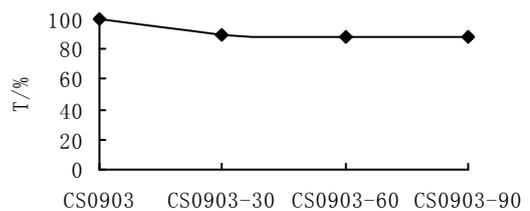
图4 特性粘度相近脱乙酰度不同的壳聚糖的乳化能力(a)和乳化稳定性(b)

### 2.2 特性粘度和脱乙酰度对壳聚糖絮凝能力的影响

壳聚糖分子链上分布着大量的游离羟基和氨基, 在一些稀酸溶液中氨基容易质子化, 从而使壳聚糖分子链带上大量的正电荷, 使壳聚糖成为一种可溶性的聚电解质, 具有阳离子型絮凝剂的作用。脱乙酰度相同, 特性粘度不同的壳聚糖的絮凝性能见图 5, 结果表明, 壳聚糖的絮凝能力随其特性粘度的降低而降低。特性粘度相近, 脱乙酰度不同的壳聚糖的絮凝能力见图 6, 结果表明, 在特性粘度相近的情况下, 壳聚糖的絮凝能力, 随其脱乙酰度的升高而增强。



壳聚糖CS0811



壳聚糖CS0903

图5 壳聚糖CS0811和CS0903及其超声波降解产物的絮凝能力

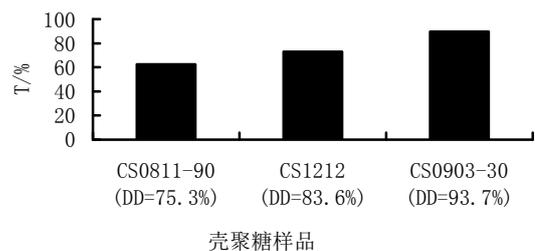


图6 特性粘度相近脱乙酰度不同的壳聚糖絮凝能力的比较

### 2.3 特性粘度和脱乙酰度对壳聚糖 Ca<sup>2+</sup>螯合能力的影响

壳聚糖的糖残基在 C<sub>2</sub> 上有一个乙酰氨基或氨基, 在 C<sub>3</sub> 上有一个羟基, 从构像上说, 都是平伏键, 这种特殊的结构, 使得它们对具有一定离子半径的一些金属在一定的 pH 值条件下具有螯合作用, 因而具有富集这些金属离子的能力。壳聚糖对金属离子的螯合性能使壳聚糖在工业废水处理、环境保护和功能性食品 (主要是补钙, 补锌食品) 开发等方面具有广泛的应用。本实验以钙离子为例, 研究了壳聚糖的脱乙酰度和特性粘度对壳聚糖 Ca<sup>2+</sup>螯合能力的影响, 脱乙酰度相同, 特性粘度不同的壳聚糖的 Ca<sup>2+</sup>螯合能力见图 7; 结果表明, 脱乙酰度相同的壳聚糖的 Ca<sup>2+</sup>螯合能力随其特性粘度的降低而降低。特性粘度相近, 脱乙酰度不同的壳聚糖对 Ca<sup>2+</sup>螯合能力见图 8, 从图中的数据可以看出, 特性粘度相近的壳聚糖的 Ca<sup>2+</sup>螯合能力随其脱乙酰度的升高而增强。

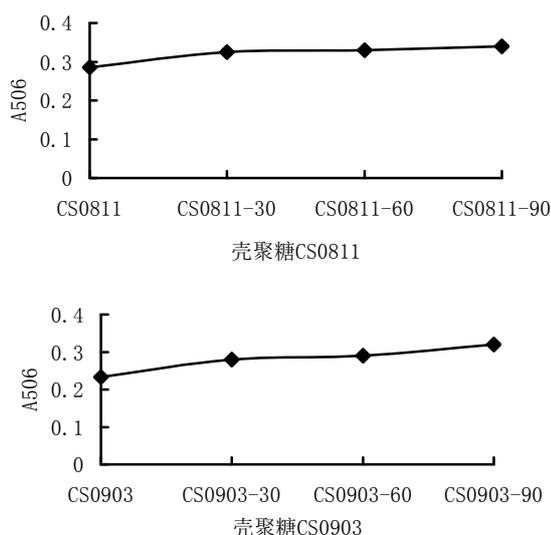


图7 壳聚糖 CS0811 和 CS0903 及其超声波降解产物对 Ca<sup>2+</sup>螯合能力

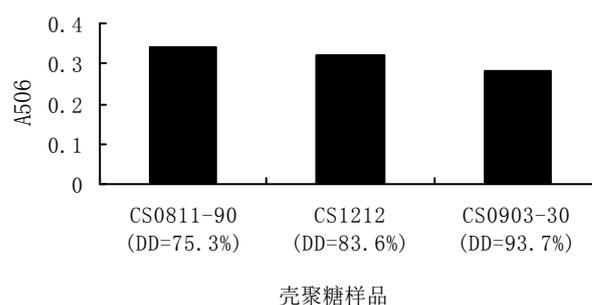


图8 特性粘度相近脱乙酰度不同的壳聚糖对 Ca<sup>2+</sup>螯合能力的比较

### 3 结论

研究表明, 脱乙酰度相同的壳聚糖, 特性粘度越高, 乳化能力和乳化稳定性越好, 絮凝能力和 Ca<sup>2+</sup>螯合能力越强; 而对于特性粘度相近的壳聚糖, 脱乙酰度越高, 乳化能力和乳化稳定性反而越差, 但絮凝能力和 Ca<sup>2+</sup>螯合能力, 随壳聚糖脱乙酰度升高而增强。

### 参考文献

- [1] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.4
- [2] 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
- [3] 刘红, 高孔荣, 张水华. 壳聚糖-GAF 对味精发酵液的絮凝作用研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1994, 22(5): 39-45
- [4] 刘艳如, 陈盛, 余萍. 水溶性低聚壳聚糖的制备及其与钙离子的络合[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1997, 13(3): 67-70
- [5] 马勇, 毕海燕, 王红雨. 壳聚糖对植物油的乳化性能研究[J]. 食品工业科技, 2004, 25(9): 65-66
- [6] M.S.Rodriguez, L.A. Albertengo, E.Agullo. Emulsification capacity of chitosan[J]. Carbohydrate polymers, 2002, 48: 271-276

(上接第 10 页)

- [11] Giannopolitiis. C.N. Ries, S.K. Superoxide dismutase II purification and quantitative relationship with water-soluble proton in seeding. Plant Physiol, 1977, (59): 309-314
- [12] 焦中高, 刘杰超, 王思新, 等. 黑莓红色素对活性氧自由基和亚硝基的清除作用[J]. 食品工业科技, 2004, 25(4): 127-314
- [13] 严奉伟, 罗祖友, 吴季勤, 等. 菜籽多糖的抗氧化作用与机理研究[J]. 农业科学, 2005, 38(1): 157-162
- [14] 傅燕凤, 沈月新. 浅谈鱼皮胶原蛋白的利用[J]. 食品研究与开发, 2004, 25(2): 16-18
- [15] 陈瑗. 脂质过氧化作用与疾病[J]. 中华医学杂志, 1985, 65 (1): 703
- [16] 张嘉麟, 徐文安, 吴双凤, 等. 三七中人参皂甙抗衰老作用的实验研究[J]. 自由基生命科学进展, 1999, (7): 82-87