

脱乙酰度、pH 和离子强度对壳聚糖溶液流变性质的影响

李星科¹, 纵伟¹, 章银良¹, 夏文水²

(1. 郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南郑州 450002) (2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

摘要: 本文对壳聚糖稀溶液的流变学性质进行了研究, 重点探讨了脱乙酰度、pH 值和离子强度对壳聚糖稀溶液的流变学性质的影响。结果表明: 随着脱乙酰度的增大和 pH 值的增大, 壳聚糖溶液的黏度先减小后增大, 分别在脱乙酰度 70.8% 和 pH 4.9 时黏度达到最小; 离子强度的增大导致壳聚糖溶液的黏度降低。黏度的变化与壳聚糖溶液的带电情况有直接关系, 随着脱乙酰度的增大, 壳聚糖溶液的 Zeta 电位和电导率一直在增大; 随着溶液 pH 值的升高, 溶液的 Zeta 电位在降低; 而随着溶液离子强度和 pH 值的增加, 溶液的电导率在增加。

关键词: 壳聚糖溶液; 流变学性质; Zeta 电位; 电导率

文章编号: 1673-9078(2013)1-11-14

Effects of Degree of Deacetylation, pH and Ionic Strength on Rheological Properties of Chitosan Solution

LI Xing-ke¹, ZONG Wei¹, ZHANG Yin-liang¹, XIA Wen-shui²

(1. Department of Food & Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

(2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: Rheological properties of chitosan solutions, in which the effects of degree of deacetylation, pH and ionic strength on viscosities of chitosan solution were studied in this paper. Results showed that viscosity initially decreased and then increased with the increase of degree of deacetylation and pH, reaching the minimum at 70.8% of DD and at pH 4.9. Viscosity decreased with the increase of ionic strength. These results were related with the charged chitosan molecules and solution. With the increase of degree of deacetylation, Zeta potential and conductivity of solution increased and Zeta potential decreased with the increase of pH while conductivity increased with the increase of pH and ionic strength.

Key words: chitosan solution; rheological property; Zeta potential; conductivity

食品增稠剂对保持食品(流态食品、冻胶食品)的色、香、味、结构和食品的稳定性起非常重要的作用, 这种作用的大小取决于增稠剂分子本身的结构和它的流变性^[1]。壳聚糖作为一种多功能性天然水溶性多糖, 在食品工业中的应用越来越广泛^[2-4]。日本、韩国早已把壳聚糖批准为食品添加剂使用^[5]。中国在 2007 年也已经批准壳聚糖作为食品增稠剂使用^[6]。当一种增稠剂应用于的食品体系时, 必须先研究其流变性质。壳聚糖是自然界唯一的阳离子多糖, 溶解到酸性水溶液中成为了聚电解质, 溶液的带电情况对壳聚糖稀溶液的黏度有重要影响。因此本文研究脱乙酰度、pH 和离子强度对壳聚糖溶液流变性质的影响, 为壳聚糖在食品工业中的应用提供一定的理论指导。

收稿日期: 2012-09-19

基金项目: 国家 863 计划项目(2007AA100401)、重点实验室目标导向项目(SKLF-MB-200805); 江苏省科技成果转化项目(BA2009082)

作者简介: 李星科(1981-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 多糖化学

1 材料和方法

1.1 材料与设备

表 1 相同分子量不同脱乙酰度的壳聚糖

Table 1 Chitosans with various degrees of deacetylation but the same molecular weight

壳聚糖样品	分子量	分子量分布指	脱乙酰
	Mw/kDa	数/(Mw/Mn)	度 DD /%
Chitosan-B1	326	4.25	86.1
Chitosan-B2	326	4.25	77.3
Chitosan-B3	326	4.25	70.8
Chitosan-B4	326	4.25	65.4
Chitosan-B5	326	4.25	60.5

壳聚糖(重均分子量 580 kDa, 脱乙酰度 86.1% 实验室自测)由南通双林生物制品有限公司提供; 不同脱乙酰度相同分子量壳聚糖的制备采用加乙酰基的方法^[7,8]。分子量的测定采用凝胶渗透色谱法^[4], 脱乙

酰度的测定采用电位滴定法^[9]。表中为实验室制备的壳聚糖样品，其中表1为分子量相同脱乙酰度不同的壳聚糖样品。

冰醋酸、氯化钠、氢氧化钠等均为分析纯。

DELTA-320-S pH计，梅特勒-托利多仪器上海有限公司；DV-II+Pro黏度计，美国Brookfield公司；MALVERN Zetasizer Nano ZS纳米粒度及Zeta电位分析仪，英国马尔文仪器有限公司；

1.2 实验方法

1.2.1 壳聚糖溶液的制备

称取1g的壳聚糖，置于洁净的烧杯中，分别加入100 mL 1%的醋酸溶液，搅拌溶解，冰箱中冷却过夜，测定溶液的pH为3.9。另取四份壳聚糖溶液分别用氢氧化钠溶液调节pH为4.4、4.9、5.4、5.9。

壳聚糖溶液的离子强度(0~0.68 mol/L)根据添加不同浓度的氯化钠来调节。

1.2.2 壳聚糖溶液流变性质的测定

在研究脱乙酰度、pH和离子强度等对壳聚糖溶液流变性质的影响实验中，采用Brookfield DV-II+Pro黏度计测量，选择超低粘度适配器和配套的转子，所有样品均在室温25℃下测定。

1.2.3 壳聚糖溶液Zeta电位和电导率的测定

利用MALVERN Zetasizer Nano ZS纳米粒度及Zeta电位分析仪测定1%的壳聚糖溶液的Zeta电位和电导率。

1.2.4 数据处理

所有的实验均重复三次，求其平均值。

2 结果与讨论

2.1 脱乙酰度对壳聚糖溶液流变性质的影响

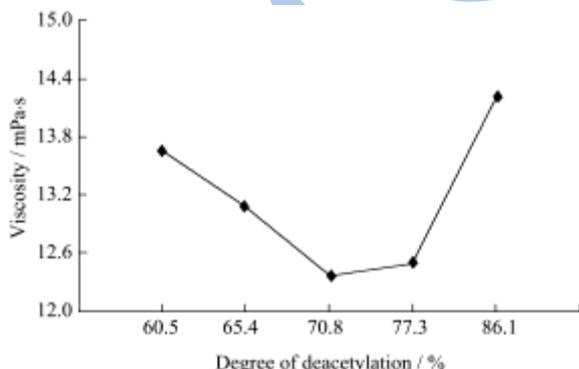


图1 脱乙酰度对壳聚糖溶液流变性质的影响

Fig.1 Effects of degree of deacetylation on viscosity of chitosan solution

壳聚糖分子链由氨基葡萄糖结构单元和乙酰氨基葡萄糖结构单元构成，壳聚糖的物化性质、生物活性和溶液流变性质与两种结构单元的比例即脱乙酰度密

切相关。图1显示的是五种相同脱乙酰度不同分子量的壳聚糖(DD 60.5%、DD 65.4%、DD 70.8%、DD 77.3%、DD 86.1%)的黏度。

从图1可知随着脱乙酰度的增大，壳聚糖的黏度先减小而后增大，脱乙酰度70.8%的壳聚糖黏度最小。壳聚糖在酸性水溶液中溶解的原理是氨基的质子化，酸中的H⁺与壳聚糖分子链上的-NH₂形成阳离子NH₃⁺而溶于水^[10]。Zeta电位表示的是对壳聚糖分子之间相互排斥或吸引力的强度的度量，在一定程度上反映了壳聚糖分子的带电情况，Zeta电位越大，分子带电越多。如图2所示，壳聚糖溶液的Zeta电位随着脱乙酰度的增大而逐渐增大，说明壳聚糖分子带的电荷越来越多，这主要是因为随着脱乙酰度的增加，壳聚糖分子链上-NH₂越来越多，与H⁺形成阳离子NH₃⁺越来越多。电导率表示的是物体传递电流的能力，溶液的电导率与溶液中的离子浓度成比例。

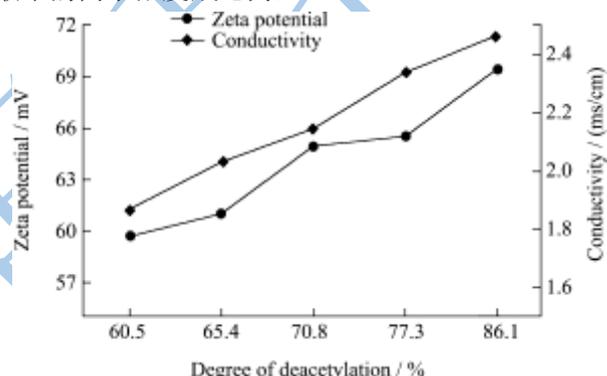


图2 脱乙酰度对壳聚糖溶液Zeta电位和电导率的影响

Fig.2 Effects of degree of deacetylation on Zeta potential and conductivity of chitosan solution

如图2所示，壳聚糖溶液的电导率随着脱乙酰度的增大而逐渐增大，这是因为壳聚糖溶解到乙酸溶液中时存在着两个平衡，一是乙酸电离平衡，二是-NH₂与H⁺结合的平衡，脱乙酰度的增加，意味着-NH₂的增加，促使平衡向乙酸溶液电离方向移动，致使乙酸根离子增加，溶液的电导率增加。因此高脱乙酰度的壳聚糖溶液中，分子带电荷多，电导率大，由于静电斥力作用，分子链比较舒展，形成的溶液黏度较大；而低脱乙酰度的壳聚糖含有较多的乙酰基团，乙酰基团的增加引发的空间位阻也会增加分子量的刚性，并且倾向于形成的氢键和疏水相互作用，分子链也比较舒展^[11]。Schatz和Lamarque等的研究认为当脱乙酰度大于75%，壳聚糖显示聚电介质行为，分子链具有较高的柔顺性；而脱乙酰度介于50%和75%之间，是亲水和疏水作用平衡的过渡区域，壳聚糖分子链的刚性逐渐增强^[12,13]。因此DD 60.5%、DD 65.4%、DD 70.8%的壳聚糖溶液黏度随着脱乙酰度增加而降低，而DD 77.3%、DD 86.1%的

壳聚糖溶液黏度随着脱乙酰度增加而升高。因此当选择壳聚糖作为食品增稠剂时应该选择高脱乙酰度的壳聚糖。

2.2 pH对壳聚糖溶液流变性质的影响

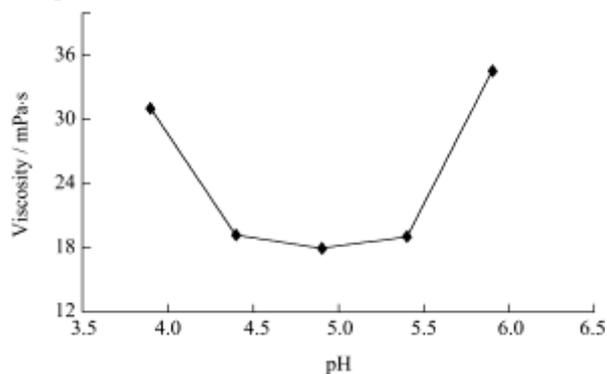


图3 pH值对壳聚糖溶液流变性质的影响

Fig.3 Effects of pH on viscosity of chitosan solution

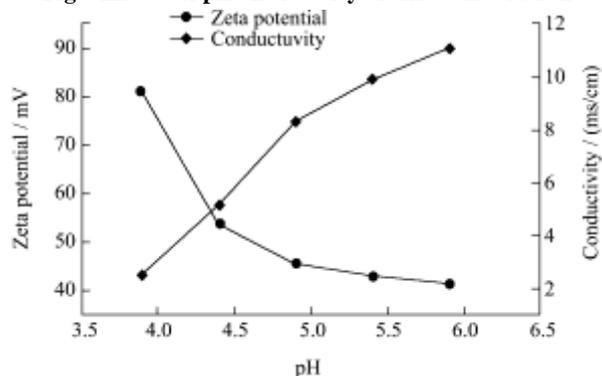


图4 pH值对壳聚糖溶液Zeta电位和电导率的影响

Fig.4 Effects of pH on Zeta potential and conductivity of chitosan solution

壳聚糖在酸性水溶液中分子带电，具有聚电解质的性质，因此环境pH对溶液的黏度也有一定的影响。图3所示的是壳聚糖溶液的黏度随溶液pH值的变化情况，结果表明，随着溶液pH的升高，其表观黏度先减小后升高，这与王伟等的研究结果不一致^[4]，可能他们研究的是壳聚糖浓溶液的性质，而且pH的范围也不一致，但是与Il'ina和Varlamov报道的结果一致^[5]。图4所示的是壳聚糖溶液的Zeta电位和电导率随溶液pH值的变化情况，随着溶液pH值的升高，溶液的Zeta电位越来越小，而电导率越来越大，相应地壳聚糖分子带的电荷越来越少，而溶液中的离子强度越来越强。壳聚糖分子在溶液中存在着4种相互作用力：范德华力、氢键、疏水作用和静电作用。在酸性溶液中，壳聚糖上的NH₂质子化为NH₃⁺，因此分子内和分子间存在着较强的静电相互作用；由于壳聚糖分子上含有大量的羟基和乙酰氨基，因此会形成较强的分子内氢键作用^[1]。随着pH的增加，壳聚糖分子带电越来越少，而离子强度逐渐增加，降低了正电荷间的静电作用，从而使壳

聚糖分子链趋于弯曲，分子链的有效体积减少，降低了体系的黏度，在pH 4.9时降到最低。而后随着pH值的增大，壳聚糖分子链上的-NH₃⁺集团在碱的中和作用下变成-NH₂，质子化程度降低，带电越来越少，相应地分子内和分子间的静电相互作用变弱，而壳聚糖分子上含有大量的羟基和乙酰氨基，会形成较强的氢键作用，促使壳聚糖分子间相互缠绕，因此体系黏度变大。

2.3 离子强度对壳聚糖溶液流变性质的影响

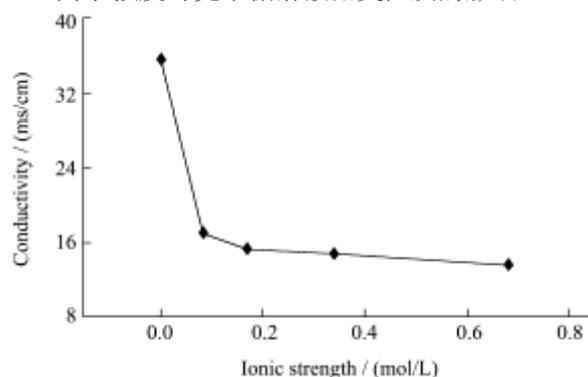


图5 离子强度对壳聚糖溶液流变性质的影响

Fig.5 Effects of ionic strength on viscosity of chitosan solution

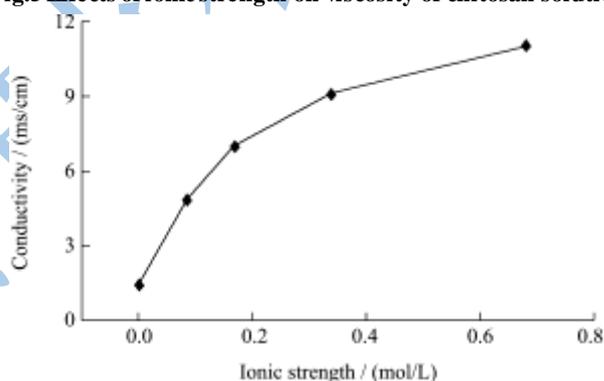


图6 离子强度对壳聚糖溶液电导率的影响

Fig.6 Effects of ionic strength on conductivity of chitosan solution

离子强度对壳聚糖溶液的黏度也有重要影响，在浓度为1%的壳聚糖溶液中分别加入不同浓度的氯化钠，测定壳聚糖溶液的黏度变化情况，结果如图5所示，壳聚糖溶液的黏度随着离子强度的增加而降低，这与王伟等报道的结果一致^[4]。如图6所示，随着离子强度的增加，壳聚糖分子的带电情况没有变化，而溶液的电导率一直在增加，反离子将屏蔽质子化氨基，使分子构象收缩卷曲，分子链的有效体积减少，降低了体系的黏度。当离子强度升高到0.085 mol/L时，壳聚糖溶液的黏度已经降低了50%。这也充分说明了壳聚糖溶液中存在的较强的静电作用。

在相同分子量不同脱乙酰度的壳聚糖溶液中加入不同浓度的氯化钠后，如图7所示，当离子强度升高至0.68 mol/L时，DD 60.5%、DD 65.4%、DD 70.8%、DD

77.3%和DD 86.1%的壳聚糖黏度分别降低了43.9%、47.1%、47.6%、47.6%和49.8%，这主要是因为脱乙酰度升高，壳聚糖分子带电越来越多，溶液的黏度受离子强度的影响越来越大。

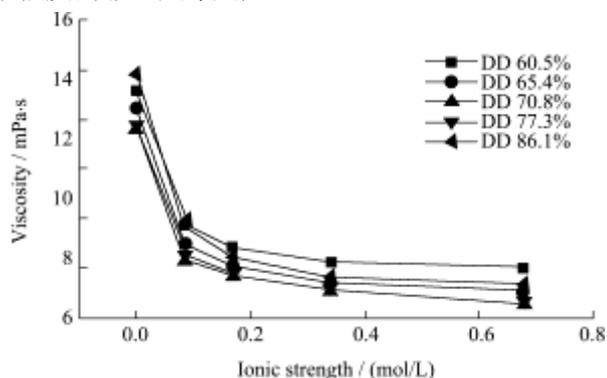


图7 离子强度对不同脱乙酰度壳聚糖溶液流变性质的影响

Fig.7 Effects of ionic strength on viscosity of chitosan solution

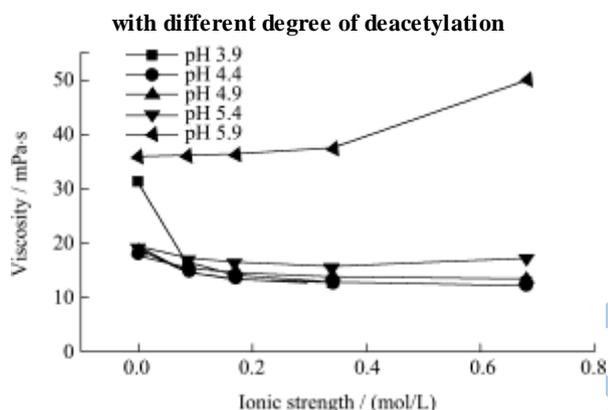


图8 离子强度对不同pH壳聚糖溶液流变性质的影响

Fig.8 Effects of ionic strength on viscosity of chitosan solution at different pH

在相同浓度不同pH的壳聚糖溶液中加入不同浓度的氯化钠后，如图8所示，随着离子强度的增加，pH 3.9、4.4、4.9、5.4的壳聚糖溶液的黏度一直在降低，当离子强度升高至0.68 mol/L时，黏度分别降低了60.7%、35.8%、25.5%和10.9%，这主要是因为随着pH的升高，壳聚糖分子带电越来越少，因此受离子强度的影响越来越弱。而pH 5.9的壳聚糖溶液随着离子强度的增加，黏度越来越大，这可能是壳聚糖分子间较强的氢键作用的结果。

3 结论

壳聚糖溶液的黏度变化与溶液的带电情况有直接关系。在从60.5%到86.1%的范围内，随着脱乙酰度的增大，壳聚糖的黏度先减小而后增大，溶液的Zeta电位和电导率一直在增大，脱乙酰度70.8%的壳聚糖黏度最小；在pH 3.9~5.9的范围内，随着pH值的增大，壳聚糖

溶液的黏度先减小而后增大，在pH4.9时达到最小，而溶液的Zeta电位在减小，电导率在增加；随着离子强度的增大，壳聚糖溶液的黏度急剧降低，电导率在快速增加。

参考文献

- [1] 黄来发.食品增稠剂(第二版)[M].北京:中国轻工业出版社,2009
- [2] 夏文水.壳聚糖的生理活性及其在保健食品中的应用[J].中国食品学报,2003,3(1):77-81
- [3] 吴小勇,曾庆孝.壳聚糖的乳化性能、絮凝能力和Ca²⁺螯合能力[J].现代食品科技,2007,23(10):11-14
- [4] Li XK, Xia WS. Effects of chitosan on gel properties of salt-soluble meat proteins from silver carp [J]. Carbohydrate Polymers, 2010, 82: 958-964
- [5] [KFDA] Korea Food and Drug Administration [M]. Food additives code. 1995, Seoul, Korea
- [6] [GB2760-2007] Hygienic standards for uses of food additives [M], Published 2007 August 23, Implemented 2008 June 1
- [7] Berth G, Dautzenberg H. The degree of acetylation of chitosans and its effect on the chain conformation in aqueous solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2002, 47: 39-51
- [8] Vachoud L, Zydowicz N, Domard A. Formation and characterization of a physical chitin gel [J]. Carbohydrate Research, 1997, 302: 169-177
- [9] Lin RX, Jiang SH, Zhang MS. The determination of degree of deacetylation [J]. Chemistry Bulletin, 1992, 3: 39-42
- [10] 段文凯,吕美巧,郑春翠,等.壳聚糖的结构及抑菌作用[J].现代食品科技,2006,22(4):259-261
- [11] 高群,王国建,李文涛.壳聚糖在稀溶液中的分子构象及其影响因素[J].化学通报,2009,72:1-6
- [12] Schatz C, Viton C, Delair T, et al. Typical Physicochemical Behaviors of Chitosan in Aqueous Solution [J]. Biomacromolecules, 2003, 4: 641-648
- [13] Lamarque G, Lucas JM, Viton C, et al. Physicochemical Behavior of Homogeneous Series of Acetylated Chitosans in Aqueous Solution: Role of Various Structural Parameters [J]. Biomacromolecules, 2005, 6: 131-142
- [14] 王伟,徐德时,李素清,等.聚电解质-壳聚糖浓溶液流变学性质研究:浓度、温度、溶剂pH值和外加盐对粘度及流动性的影响[J].高分子学报,1994,3:328-334
- [15] Il'ina AV, Varlamov VP. Effect of Physicochemical Parameters on the Formation of Chitosan-Based Gels [J]. Applied Biochemistry and Microbiology, 2004, 40: 599-60