

壳聚糖醋酸盐的制备及其油脂吸附性能研究

叶霞, 刘长霞, 张泽平

(沧州师范学院化学与化工学院, 河北沧州 061001)

摘要: 采用半湿研磨法制备了壳聚糖醋酸盐 (Ch-Ac), 对其结构、理化性质进行了表征和测定。以食用油为吸附对象, 探讨了搅拌速度、温度、介质 pH 等因素对 Ch-Ac 油脂吸附性能的影响, 通过正交实验确定了 Ch-Ac 油脂吸附的最佳条件。实验结果表明: (1) Ch-Ac 改善了壳聚糖的溶解性能而且具有较强的缓冲能力; (2) 搅拌速度 1000 r/min、温度 25 °C、介质 pH=5 的条件下, Ch-Ac 的油脂吸附量 (*OBC*) 高达 168.72 g/g, 是壳聚糖 *OBC* 的 10 倍; (3) 在 pH=2~10 的介质中, Ch-Ac 的 *OBC* 均大于 133.23 g/g, 模拟人体胃肠 pH 环境连续变化, Ch-Ac 的 *OBC* 为 148.13 g/g。结果表明 Ch-Ac 的油脂吸附能力受介质 pH 影响较小。固体 Ch-Ac 制备方法简单、绿色环保, 油脂吸附效率高, 可在含油废水处理和降脂保健品等方面得到应用。

关键词: 壳聚糖醋酸盐; 制备; 水溶性; 油脂吸附

文章编号: 1673-9078(2019)09-258-264

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.9.033

The Preparation of Chitosan Acetate Salt and Its Fat-Binding Capacity

YE Xia, LIU Chang-xia, ZHANG Ze-ping

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Cangzhou Normal University, Cangzhou, 061001, China)

Abstract: Chitosan acetate (Ch-Ac) was prepared by a semi-wet grinding method. The structure and physicochemical properties of Ch-Ac were characterized and determined. Using edible oil as the adsorption target, the effects of stirring speed, temperature and medium pH on the oil-binding capacity (*OBC*) of Ch-Ac were investigated. Basing on orthogonal experiments, the optimum conditions for the binding of oil by Ch-Ac were established. The experimental results were as follows: (1) The solubility of chitosan was improved in the form of Ch-Ac and Ch-Ac exhibited a strong buffering capacity; (2) The *OBC* of Ch-Ac was up to 168.72 g/g, which was 10 times as high as that of chitosan, at a stirring speed of 1000 r/min, absorption temperature of 25 °C and pH 5. (3) The *OBC* of Ch-Ac was greater than 133.23 g/g in a medium with a pH of 2~10, while reaching 148.13 g/g in a simulated human gastrointestinal environment with a continually changing pH. These results indicated that the *OBC* of Ch-Ac was less affected by the medium pH. The preparation method of solid Ch-Ac is simple, green and environmentally friendly. The obtained Ch-Ac has high *OBC* thus can be applied to treat oil-containing waste water and develop lipid-lowering health care products.

Key words: chitosan acetate; preparation; water-soluble; oil-binding

壳聚糖是一种天然高分子化合物, 具有无毒、可生物降解以及吸附等优良性质, 在农业、日用化工、医药、食品以及水处理等领域广泛应用^[1-4]。壳聚糖属于类纤维素氨基多糖, 能够吸附自身重量几倍的油脂, 不能被人体消化酶分解, 常被作为一种膳食纤维发挥降脂减肥的作用^[5-7], 也可作为吸油材料处理含油废水^[8]。壳聚糖对油脂的吸附, 通常被认为是由于壳聚糖高分子溶液的粘滞包裹作用、聚阳离子壳聚糖与带负电荷脂肪酸的静电作用和疏水作用^[9-13]。由于壳聚糖只能溶解在酸性介质中, 油脂吸附性能受介质 pH 影

响较大^[14,15], 限制了其应用。为提高壳聚糖的油脂吸附性能, 壳聚糖的改性受到广泛关注, 如壳聚糖季铵化^[15], 水溶性壳聚糖^[16], 疏水性壳聚糖脂肪盐等^[17,18], 旨在改善壳聚糖的溶解性、提高其带电性和疏水性能。本文采用半湿研磨法制备了固体 Ch-Ac, 详细研究了其理化性质和油脂吸附的影响因素, 初步探讨了 Ch-Ac 油脂吸附机理。该研究为开发绿色、高效、可生物降解的吸油材料和减肥降脂保健品奠定了一定的理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

壳聚糖, 脱乙酰度 85.7%, 济南海得贝海洋生物工程有限公司; 食用油, 金龙鱼牌大豆油, 超市购买; 冰乙酸, 分析纯, 天津市永大化学试剂有限公司; 盐

收稿日期: 2019-02-16

基金项目: 河北省人才培养工程资助 (A2017002045); 河北省自然科学基金项目 (B2019110020)

作者简介: 叶霞 (1971-), 女, 副教授, 研究方向: 环境化学

通讯作者: 刘长霞 (1974-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 天然产物化学和超分子组装

酸,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;氢氧化钠,分析纯,天津市标准科技有限公司。

1.2 实验仪器

RCT 基本型加热磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司(IKA 中国);FA2004N 电子天平,上海精密科学仪器有限公司;TDL-5 金怡低速台式大容量离心机,江苏省金坛医疗仪器厂;PHSJ-3F 实验室 pH 计,上海精密科学仪器有限公司;TD3000 X-射线衍射仪,丹东通达科技有限公司;Nicolet is5 傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司;NDJ-8S 数字显示粘度计,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 Ch-Ac 制备方法

准确移取与 1.00 g 壳聚糖氨基等物质的量的冰乙酸 0.29 mL 于烧杯中,加入适量的蒸馏水配成 10% 的醋酸溶液。称取 1.00 g 壳聚糖于研钵内,一边向壳聚糖粉末中缓慢滴加醋酸溶液,一边充分研磨,直至酸溶液滴加完毕,得到均匀、蓬松、棉絮状物质,真空干燥,得到固体 Ch-Ac^[19]。

1.3.2 结构表征方法

红外光谱(FT-IR):将 Ch-Ac、KBr 干燥,充分研磨。在 20 MPa 压力下压片,4000~400 cm⁻¹ 波数范围内测绘红外光谱图。

X-射线衍射(XRD):将 Ch-Ac 样品研磨,压片,放置于 X-射线衍射仪中进行检测。X-射线衍射仪工作条件:电压 10 kV,电流 40 mA, CuKα (λ=1.5406 Å),扫描范围 5°~50°,扫描速率 0.01°/s。

1.3.3 Ch-Ac 理化性能测定

分别量取 200 mL 蒸馏水于 7 个烧杯中,并用 0.10 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 至 1.0、2.0、3.0、5.0、7.0、9.0、10.0、11.0。各称取 2.00 g Ch-Ac 分别加入到上述不同 pH 的介质中,室温下磁力搅拌,待其完全溶解,静置至溶液中无气泡。测定上述 Ch-Ac 水溶液的粘度和 pH 值。

1.3.4 Ch-Ac 油脂吸附实验方法

称取 0.10 g Ch-Ac 粉末,加入到盛有 20.00 g 食用油和 10 mL 不同 pH 水溶液的烧杯中,恒温,磁力搅拌 1 h。将混合物转移至离心管中,3500 r/min 离心 20 min,移取上层油,进行称重。油质量减少的部分即为被吸附的油脂质量,按照下式计算油脂吸附量(OBC)^[20]。每个实验平行测定三次,取平均值并标出误差棒。

$$OBC(g/g) = \frac{\text{总油质量} - \text{离心后上层油质量}}{\text{壳聚糖醋酸盐质量}}$$

1.3.5 Ch-Ac 油脂吸附单因素实验

分别以搅拌速度(400 r/min、600 r/min、800 r/min、1000 r/min、1200 r/min、1500 r/min),温度(25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C)和介质 pH(1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、7.0、9.0、10.0、12.0)为单因素实验条件,考察 Ch-Ac 油脂吸附性能。

1.3.6 Ch-Ac 油脂吸附正交实验设计

基于单因素实验结果,选取搅拌速度(A)、温度(B)、介质 pH(C)三个因素及其相应的水平进行正交实验(如表 1)。确定 Ch-Ac 油脂吸附的最优条件。

表 1 正交实验因素与水平

Table 1 Code and level of independent variables used in orthogonal array design

因素	水平		
	1	2	3
A 搅拌速度/(r/min)	800	1000	1200
B 温度/°C	25	35	40
C 介质 pH	7	5	3

1.3.7 模拟人体胃肠 pH 环境变化的油脂吸附性能实验

称取 20.00 g 食用油于烧杯中,依次加入 20 mL 模拟胃液(pH=2.0)和 0.10 g Ch-Ac。在 37 °C,搅拌速度 1000 r/min 下,恒温搅拌 2 h。然后,向烧杯中加入 50 mL 的模拟肠液(pH=6.8),转速调为 180 r/min,持续搅拌 4 h,3500 r/min 离心 20 min,按照 1.3.4 计算 OBC。

1.4 数据处理方法

采用 Origin 8.0 软件,通过多曲线叠加方法绘制红外光谱和 X-射线衍射光谱图。

2 结果与讨论

2.1 Ch-Ac 结构表征

壳聚糖(图 1a)和 Ch-Ac(图 1b)的红外光谱比较可知,壳聚糖酰胺 II 带(δ_{N-H})和氨基(δ_{N-H})弯曲振动峰 1586 cm⁻¹ 红移至 1552 cm⁻¹ 而且加强,1420 cm⁻¹ 酰胺 III 带(ν_{C-N}),1380 cm⁻¹ 处 N-H 面内弯曲振动峰(δ_{N-H}),1323 cm⁻¹ 处 N-H 伸缩振动峰(ν_{N-H})明显减弱或消失,酰胺 I 带 1665 cm⁻¹(ν_{C=O}) 振动峰没有明显变化,表明壳聚糖的-NH₂ 与醋酸的-COOH 质子化形成-NH₃⁺^[21,22]。Ch-Ac 红外光谱中 1400 cm⁻¹ 处出现-COO⁻ 基团对称伸缩振动峰,但是在 1700 cm⁻¹ 附近没

有出现-COOH 特征峰,说明壳聚糖的-NH₂与醋酸的-COOH 发生质子化形成-COO⁻[23]。壳聚糖 3400 cm⁻¹左右处出现的壳聚糖 O-H 键与 N-H 键伸缩振动重叠峰,成盐后峰形变宽且减弱,说明由于-NH₃⁺的形成,氢键被破坏[24];壳聚糖 2925 cm⁻¹和 2883 cm⁻¹处 C-H 伸缩振动峰 (ν_{C-H}) 在反应后明显减弱。以上现象均说明壳聚糖与醋酸发生了质子化成盐反应,不是简单的物理混合。

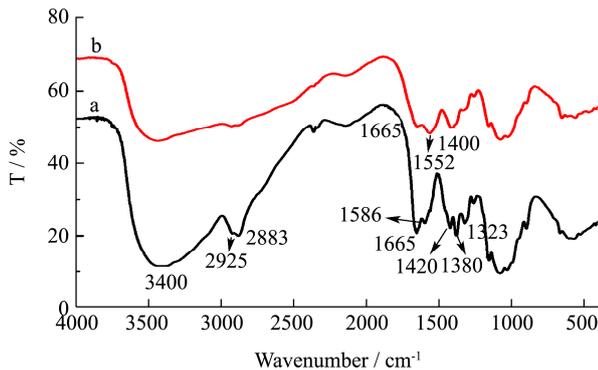


图1 红外光谱

Fig.1 Spectrum of FT-IR

注: a: 壳聚糖; b: Ch-Ac。图2同。

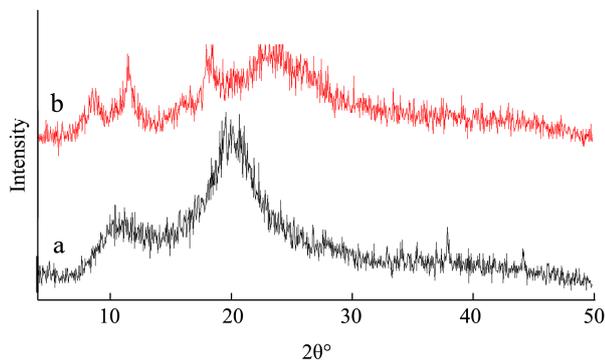


图2 X-射线衍射

Fig.2 Spectrum of X-ray diffraction

壳聚糖在2θ=12°处的弱衍射峰,20°处的较强衍射峰(图2a),分别属于壳聚糖的Form I和Form II晶型[25]。壳聚糖与醋酸成盐反应后,Ch-Ac于2θ=10°左右出现两个小的衍射峰,2θ=20°处的衍射峰明显钝化(图2b),这与通过离子液体制备的壳聚糖富马酸盐的结果一致,结晶度明显降低,表明质子化反应氢键被打破,破坏了壳聚糖的晶体结构[26]。通过Jade 6.5软件计算可知,壳聚糖的结晶度为23.7%,成盐反应后Ch-Ac的结晶度降低到12.8%。

2.2 Ch-Ac 理化性能

Ch-Ac 在不同 pH 介质中的溶解情况,溶液的 pH 值及粘度,如表2所示。

众所周知,壳聚糖只能溶解于较强的酸性介质

中,在弱酸性、中性、碱性介质中均不能溶解。由表2可以看出,(1)Ch-Ac 可以溶解在酸性、中性、碱性介质中,溶解性能大大改善,其原因一方面如红外光谱(图1b)表征的壳聚糖-NH₂质子化,另一方面如X-射线衍射图(图2b)表征的Ch-Ac 结晶度降低。

(2)Ch-Ac 分别溶解在 pH=2-10 的介质后,溶液的 pH (介于 5~6 之间)受介质影响不明显,表明 Ch-Ac 具有良好的缓冲能力。(3)Ch-Ac 分别溶解在 pH=2-10 的介质后,溶液的粘度随着介质 pH 的增加变化较小,可能由于 Ch-Ac 的缓冲作用,分子间的作用力基本不变,溶液粘度变化较小。(4)当介质 pH 达到 11 时,溶解性下降,溶液 pH 升高,粘度急剧变小。由于 Ch-Ac 质子化氨基被中和,溶解性降低,链的刚性增加,粘度下降。Ch-Ac 溶解性能的改善和强的缓冲能力,使其应用范围更加广泛。

表2 Ch-Ac 在不同 pH 介质中溶解性能

Table 2 The properties of dissolution of chitosan acetate in different pH media

介质 pH	溶解性	溶液 pH	粘度/(MPa·s)
1.0	溶解	4.59	93
2.0	溶解	5.01	155
3.0	溶解	5.26	220
5.0	溶解	5.53	235
7.0	溶解	5.55	227
9.0	溶解	5.58	227
10.0	溶解	5.85	135
11.0	不溶解	6.58	50

2.3 Ch-Ac 的油脂吸附性能

2.3.1 搅拌速度对 Ch-Ac 油脂吸附性能的影响

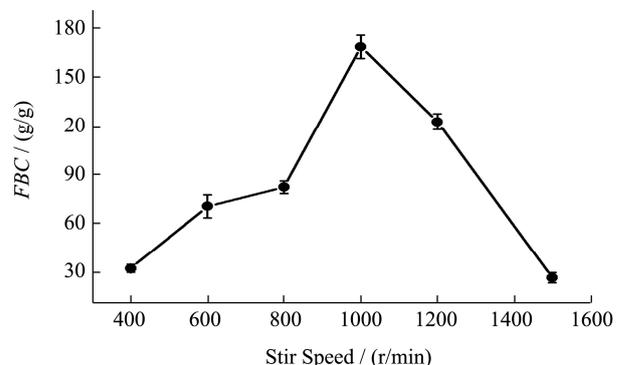


图3 搅拌速度对 Ch-Ac 的 OBC 的影响

Fig.3 Effect of stir speed on OBC of chitosan acetate

固定温度为25 °C、介质为蒸馏水,搅拌时间1 h 条件下,搅拌速度分别为400 r/min、600 r/min、800 r/min、1000 r/min、1200 r/min、1500 r/min, Ch-Ac 油脂吸附实验结果如图3所示。

由图3可知, Ch-Ac 的 *OBC* 随搅拌速度的增加先增大后减小, 搅拌速度为1000 r/min 时 *OBC* 达到最大 168.63 g/g。搅拌速度低时, 发现烧杯中的试样呈淡黄色的液体, 有少许粘稠状白色吸附物, *OBC* 较小。低速搅拌时, Ch-Ac 不能充分乳化油脂, 降低了其对油脂的粘滞包裹作用。当搅拌速度达到1000 r/min 时, 搅拌30 min 时, 烧杯内的淡黄色液体变成白色浆状的粘稠物, Ch-Ac 使油脂充分乳化, 溶液粘度升高, 粘滞包裹作用加强, *OBC* 增加。如果继续增加搅拌速度, 剪切速率随之增强, 壳聚糖卷曲的分子被拉直, 并产生相对滑动, 使粘度降低^[27], 减弱了 Ch-Ac 对油脂的粘滞包裹作用, *OBC* 反而减小。

2.3.2 温度对 Ch-Ac 油脂吸附性能的影响

固定搅拌速度1000 r/min, 介质为蒸馏水, 搅拌时间1 h 条件下, 温度分别为25 °C、30 °C、35 °C、40 °C、45 °C, Ch-Ac 油脂吸附实验结果如图4所示。

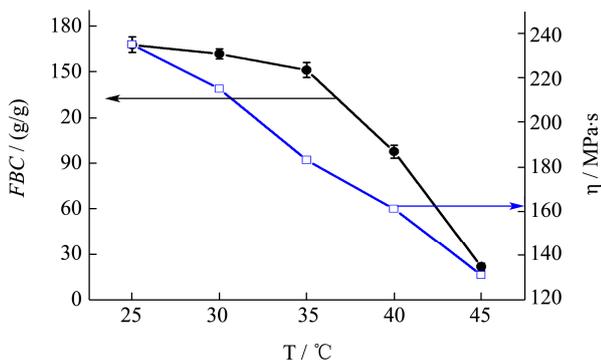


图4 温度对 Ch-Ac 溶液粘度和 *OBC* 的影响

Fig.4 Effect of temperature on viscosity and *OBC* of chitosan acetate solution

由图4可以看出, (1) Ch-Ac 水溶液的粘度随着温度的升高而降低。温度升高, 分子间氢键作用被破坏, 分子链变得舒展, 分子运动加剧, 粘度降低; (2) Ch-Ac 的 *OBC* 随着温度的升高而减少, 与 Ch-Ac 水溶液的粘度呈正相关, 25 °C 时 Ch-Ac 粘度最大, *OBC* 为 167.99 g/g。Kohda 等^[28]研究壳聚糖分子量对其油脂吸附性能影响时得到类似结论, 即溶液粘度越大, 粘附包裹作用越强, 壳聚糖油脂吸附性能也越强。

2.3.3 介质 pH 对 Ch-Ac 油脂吸附性能的影响

固定搅拌转速1000 r/min, 温度25 °C, 搅拌时间1 h 条件下, pH 为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、7.0、9.0、10.0、12.0的不同介质中, Ch-Ac 油脂吸附实验结果如图5所示。由图5可以看出, Ch-Ac 的 *OBC* 与溶液粘度 (η) 基本成正相关, 而且 *OBC* 和 η 均随着介质 pH 升高, 先增加后减少。在 pH=1 较强酸性介质中, Ch-Ac 的溶液 η 最小, *OBC* 低至13 g/g。李若慧等^[14]在研究壳聚糖的油脂吸附性能时, 也发现在 pH=1 的强酸性

环境中, *OBC* 仅为5 g/g, 主要原因是在强酸性条件下, 壳聚糖分子链上的-NH₂ 与 H⁺ 结合, 形成大量的-NH₃⁺, 增加了分子之间的静电斥力, 使得壳聚糖分子链舒展, 溶液的粘度下降, 对油脂的包裹作用变弱, *OBC* 降低。

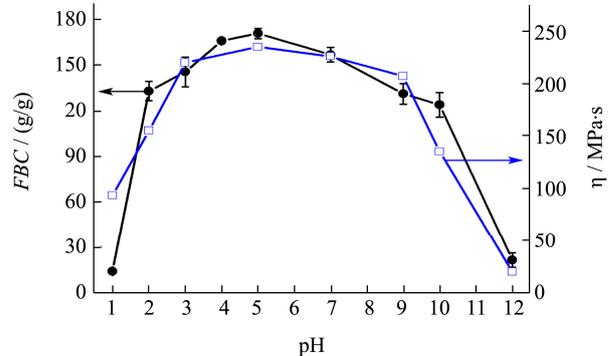


图5 介质 pH 对 Ch-Ac 溶液粘度和 *OBC* 的影响

Fig.5 Effect of medium pH on viscosity and *OBC* of chitosan acetate solution

由图5可知, 在 pH=2~10 介质中, Ch-Ac 的 *OBC* 均大于 130 g/g, 是文献报道的壳聚糖及其衍生物 *OBC* 的 5 倍以上^[15,29,30]。通常壳聚糖的 *OBC* 受介质 pH 影响较大, 当介质 pH>5 时, 壳聚糖的溶解性能下降, *OBC* 降低^[15,30]。正如前所述, Ch-Ac 具有较强的缓冲能力, 能够溶解在酸性、中性、碱性介质中, 而且 Ch-Ac 水溶液粘度高。在 pH=2~10 介质中, Ch-Ac 均展现出强的油脂吸附能力, 受介质 pH 影响较小。吴雁等^[31]研究表明, 当介质 pH=6.0 时, 壳聚糖与甘氨酸胆酸钠或牛磺胆酸钠的结合能力最强; 在碱性介质或强酸性介质中, 均不利于壳聚糖与吸附质的静电结合。刘长霞等^[20]在合成壳聚糖硬脂酸盐时发现, 反应介质在 pH=5~6 之间时, 壳聚糖的-NH₃⁺ 和脂肪酸 COO⁻ 容易发生静电结合; pH<5 或 pH>6 静电结合作用均减弱。Dimzon 等^[32]研究壳聚糖脱乙酰度对油脂吸附性能影响时发现, 壳聚糖聚阳离子与食用油中较少的游离脂肪酸通过静电结合, 进而与中性甘油三酸酯等通过疏水作用提高油脂的吸附能力。Ch-Ac 溶解在 pH=2~10 介质中, 其溶液的 pH 恰好介于 5~6 之间 (表 2), 有利于壳聚糖质子化氨基与游离脂肪酸的静电作用, 有力地解释了 Ch-Ac 强的油脂吸附性能。由图 5 可知, 当介质 pH>10 时, *OBC* 急剧下降, 一方面是由于 Ch-Ac 在 pH>10 的介质中, 溶解性变差, 溶液粘度急剧下降; 另一方面溶液 pH 升高, 静电作用减弱, 导致了油脂吸附性能的下降。介质 pH 影响壳聚糖的溶解、溶液的粘度以及壳聚糖氨基与脂肪酸间的静电作用, 对壳聚糖油脂吸附性能产生不可忽视的影响。

表3 正交实验结果与分析

Table 3 The result and analysis of orthogonal experiment

实验序号	A 搅拌速度/(r/min)	B 温度/°C	C 介质 pH	OBC/(g/g)
1	1(800)	1(25)	1(7)	86.74
2	1	2(35)	2(5)	110.97
3	1	3(40)	3(3)	31.57
4	2(1000)	1	2	171.24
5	2	2	3	153.28
6	2	3	1	124.39
7	3(1200)	1	3	122.06
8	3	2	1	87.87
9	3	3	2	29.83
k ₁	76.43	126.61	99.67	-
k ₂	149.64	117.30	104.01	-
k ₃	79.92	61.93	102.30	-
R	73.21	69.20	8.58	-

以上研究表明, Ch-Ac 的缓冲作用改善了壳聚糖的溶解性能, 提高了溶液的粘度; 在 pH=2~10 介质中, Ch-Ac 溶液的 pH 值介于 5~6 之间, 有利于壳聚糖与脂肪酸间的静电作用, 所以 Ch-Ac 展现了高效的油脂吸附性能。因此, Ch-Ac 高效的油脂吸附性能是高分子溶液的粘滞包裹作用和壳聚糖聚阳离子与脂肪酸负离子静电作用协同效应的结果。因此, Ch-Ac 是一种优良的壳聚糖类油脂吸附剂。

2.3.4 Ch-Ac 油脂吸附条件优化

通过正交实验优化壳聚糖醋酸盐的油脂吸附条件, 正交实验结果分析如表3所示。

由正交实验的各因素极差分析得到: R(A)>R(B)>R(C), 即搅拌速度影响最大, 温度次之, 介质 pH 影响最小。Ch-Ac 的缓冲作用, 使其溶解在 pH=2~10 介质中, 溶液的 pH 变化很小, 所以导致介质 pH 对 Ch-Ac 油脂吸附性能影响最小。由各因素的均值可以得出正交实验的优化条件为: 搅拌速度 1000 r/min、温度 25 °C、介质 pH=5。在该条件下平行测定 5 次, OBC 平均值 168.72 g/g, 相对标准偏差 (RSD) $\pm 1.10\%$, 表明 Ch-Ac 的 OBC 数据测定是可靠的。

2.4 壳聚糖的油脂吸附性能

按照 Ch-Ac 油脂吸附实验确定的最佳条件, 研究了壳聚糖油脂吸附性能。温度 25 °C、搅拌速度 1000 r/min, 介质 pH 分别为 1.0、3.0、5.0、7.0、9.0、12.0 条件下, 壳聚糖的油脂吸附实验结果如表 4 所示。

从表 4 和图 5 比较可以看出, 在强酸性介质 (pH=1) 和较强的碱性介质 (pH=12) 中, 壳聚糖的 OBC 与 Ch-Ac 的 OBC 基本相当, 这是由于在强酸环

境和较强碱性环境超出 Ch-Ac 的缓冲能力, 壳聚糖溶液和 Ch-Ac 溶液的带电性能和溶解性能基本一致, 所以 OBC 也基本一致。当介质 pH>5, 壳聚糖不溶解, OBC 减小。在 pH=2~10 介质范围内 Ch-Ac 的 OBC 大于壳聚糖的 OBC, 提高近 10 倍, 一方面由于 Ch-Ac 溶解性好, 提高溶液的粘度, 另一方面由于 Ch-Ac 的缓冲作用, 溶液适合的 pH 值, 有利于静电作用。由此可以看出, Ch-Ac 的油脂吸附性能大大提高。

表4 介质 pH 对壳聚糖 OBC 的影响

Table 4 Effect of medium pH on OBC of chitosan

介质 pH	溶解性	OBC/(g/g)
1.0	溶解	18.97
3.0	部分溶解	18.21
5.0	不溶解	15.95
7.0	不溶解	14.45
9.0	不溶解	14.03
12.0	不溶解	13.38

2.5 Ch-Ac 的油脂吸附性能—模拟人体胃肠

pH 环境变化

按照实验方法进行了模拟人体胃肠 pH 环境连续变化的 Ch-Ac 油脂吸附实验, Ch-Ac 的 OBC 为 148.13 g/g。模拟胃肠 pH 环境连续变化, Ch-Ac 的 OBC 值略高于介质 pH=2 (胃酸环境) 中 Ch-Ac 的 OBC 值 (133.23 g/g), 表明肠道的弱碱环境不容易使 Ch-Ac 吸附油脂脱附, 解决了壳聚糖在肠道环境中不溶解, 降低油脂吸附效率的问题^[12]。因此, Ch-Ac 有望成为理想的减肥降脂保健品。

3 结论

通过单因素实验和正交实验得出 Ch-Ac 油脂吸附的最优条件为搅拌速度 1000 r/min、温度 25 °C、介质 pH=5, Ch-Ac 的 *OBC* 高达 168.72 g/g。在 pH=2~10 介质范围内, Ch-Ac 的 *OBC* 与壳聚糖的 *OBC* 相比, 提高近 10 倍。由于 Ch-Ac 强的缓冲能力, 良好的溶解性能, Ch-Ac 的油脂吸附性能受介质 pH 影响较小, 拓宽了其应用范围。Ch-Ac 高效的油脂吸附性能是高分子溶液的粘滞包裹作用与静电作用的协同效应。Ch-Ac 改性简单、绿色环保, 可作为新型、高效的吸油材料处理含油废水或应用于降脂保健品中。

参考文献

- [1] Ngo D H, Vo T S, Ngo D N, et al. Biological effects of chitosan and its derivatives [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 51: 200-216
- [2] 孙颖恩,袁杨,杨晓泉.大豆蛋白/壳聚糖凝聚法制备海藻油乳液及其稳定性研究[J].现代食品科技,2016,32(1):70-76
SUN Ying-en, YUAN Yang, YANG Xiao-quan. Preparation and evaluation of the stability of a microalgae oil-water emulsion by using soybean protein-chitosan coacervate as an emulsifier [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32(1): 70-76
- [3] 李卫红,朱娴,雷文,等.壳聚糖及其衍生在医药领域的应用[J].高分子通报,2015,28(12):104-106
LI Wei-hong, ZHU Xian, LEI Wen, et al. Application of chitosan and its derivatives in medical and pharmaceutical areas [J]. Polymer Bulletin, 2015, 28(12): 104-106
- [4] 宋娟,李晓晖,宁喜斌.壳聚糖及其衍生物应用于水处理的研究进展[J].净水技术,2013,32(2):1-5
SONG Juan, LI Xiao-hui, NING Xi-bin, et al. Advances in research of chitosan and its derivatives applied in water treatment [J]. Water Purification Technology, 2013, 32(2): 1-5
- [5] Sugano M, Fujikawa T, Hiratsuji Y, et al. Hypocholesterolemic effects of chitosan in cholesterol fed rats [J]. Nutrition Reports International, 1978, 18(5): 531-537
- [6] Maezaki Y, Tsuji K, Nakagawa Y, et al. Hypocholesterolemic effect of chitosan in adult males [J]. Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan, 1993, 57(9):1439-1444
- [7] Zhao X, Li J, Jin W, et al. Preparation and characterization of a novel pH-response dietary fiber: Chitosan-coated konjac glucomannan [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 1-10
- [8] 王卓宸.明矾-壳聚糖复合絮凝处理含油废水的研究[J].辽宁化工,2017,46(9): 870-872
WANG Zhuo-chen. Study on treating oily wastewater by alum-chitosan complex flocculants [J]. Liaoning Chemical Industry, 2017, 46(9): 870-872
- [9] Espinal R M, Parada A F, Restrepo S L P, et al. Impact of dietary fibers (methyl cellulose, chitosan, and pectin) on digestion of lipids under simulated gastrointestinal conditions [J]. Food & Function, 2014, 5(12): 3083-3095
- [10] Panith N, Wichaphon J, Lertsiri S, et al. Effect of physical and physicochemical characteristics of chitosan on fat-binding capacities under *in vitro* gastrointestinal conditions [J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 71: 25-32
- [11] Muzzarelli R A A, Frega N, Miliari M, et al. Interactions of chitin, chitosan, N-lauryl chitosan and N-dimethylaminopropyl chitosan with olive oil [J]. Carbohydrate Polymers, 2000, 43(3): 263-268
- [12] 刘晓非,姚炳佳,庄旭品.壳聚糖作为减肥药品的研究进展[J].高分子通报,2005,2:97-103
LIU Xiao-Fei, YAO Bin-jia, ZHUANG Xu-pin. A review of chitosan as diet pills [J]. Polymer Bulletin, 2005, 2: 97-103
- [13] 陶毅,张宏亮,郭思辉.壳聚糖减肥降脂作用的研究进展[J].现代生物医学进展,2009,9(17):3364-3367
TAO Yi, ZHANG Hong-liang, WU Si-hui. Study on the effect of chitosan on weight loss and lipid lowering [J]. Progress in Modern Biomedicine, 2009, 9(17): 3364-3367
- [14] 李若慧,常康威,袁志奎,等.壳聚糖对脂肪的吸附特性[J].食品科学,2012,33(21):53-56
LI Ruo-hui, CHANG Kang-wei, YUAN Zhi-kui, et al. Fat-binding characteristics of chitosan [J]. Food Science, 2012, 33(21): 53-56
- [15] 侯玉梅,方波,郁瑛芝.阳离子壳聚糖的制备及其与脂肪相互作用的研究[J].食品工业科技,2007,28(3):98-100
HOU Yu-mei, FANG Bo, YU Ying-zhi. Study on the preparation of cationic chitosan and the interaction between the cationic chitosan and fat [J]. Science and Technology of Food Industry, 2007, 28(3): 98-100
- [16] Jin Q, Yu H H, Wang X Q, et al. Effect of the molecular weight of water-soluble chitosan on its fat-/cholesterol-binding capacities and inhibitory activities to pancreatic lipase [J]. Peerj, 2017, 5: e3279
- [17] Xu Y, Xu Y, Zhang J, et al. Preparation and characterization of chitosan-stearate complexes and *in vitro* evaluation on the adsorption of deoxycholic acid salt [J]. Polymer Engineering & Science, 2014, 54(3):592-597

- [18] 林少琴.壳聚糖-硬脂酸离子复合物吸油材料的制备和性能[J].石油化工,2005,34(12):1183-1185
LIN Shao-qin. Preparation and oil absorption capacity of chitosan-stearate ionic compound [J]. Petrochemical Technology, 2005, 34(12): 1183-1185
- [19] 刘长霞,陈国华,孙明昆.水溶性固体壳聚糖盐的制备及其性能研究[J].化学工程,2007,35(6):45-48
LIU Chang-xia, CHEN Guo-hua, SUN Ming-kun. Study on the preparation and properties of water-soluble and solid chitosansalts [J]. Chemical Engineering, 2007, 35(6): 45-48
- [20] 刘长霞,马长水,邢宇斌.壳聚糖硬脂酸盐制备新方法及其结构性能研究[J].食品工业科技,2017,38(8):276-279
LIU Chang-xia, MA Chang-shui, XING Yu-bin. The new preparation method of chitosan stearate and its structure properties [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38(8): 276-279
- [21] 陈和生,邵景昌.聚丙烯酰胺的红外光谱分析[J].分析仪器,2011,3:36-40
CHEN He-sheng, SHAO Jing-chang. Analysis of polyacrylamide by infrared spectroscopy [J]. Analytical Instrumentation, 2011, 3: 36-40
- [22] Duan W G, Shen C M, Fang H X, et al. Synthesis of dehydroabietic-modified chitosan and its drug release behavior [J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(1): 9-13
- [23] 回瑞华,关崇新,侯冬岩.羧酸及其盐红外光谱特性研究[J].鞍山师范学院学报,2001,3(1):95-98
HUI Rui-hua, GUAN Chong-xin, HOU Dong-yan. Study on IR characteristics of carboxylic acid and their salts [J]. Journal of Anshan Teachers College, 2001, 3(1): 95-98
- [24] 郭莹娟,薛娟琴,张架,等.质子化改性壳聚糖吸附硫酸根行为及其光谱分析[J].光谱学与光谱分析,2014,34(1):78-81
GUO Ying-juan, XUE Juan-qin, ZHANG Can, et al. Adsorption behaviors of protonation modified chitosan and the analysis of spectra [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(1): 78-81
- [25] 崔文慧,郭芹,李庆鹏,等.壳聚糖及壳聚糖-柠檬酸结构性质和功能性质的比较[J].食品科学,2017,38(5):134-141
CUI Wen-hui, GUO Qin, LI Qing-peng, et al. Comparison of structural and functional properties of chitosan and chitosan-citric acid complex [J]. Food Science, 2017, 38(5): 134-141
- [26] Wang Z, Zheng L, Li C, et al. Modification of chitosan with monomethyl fumaric acid in an ionic liquid solution [J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 117: 973-979
- [27] 张金国.聚合物溶液粘度的主要影响因素分析[J].断块油气田,2005,12(1):57-59
ZHANG Jin-guo. Analysis of the main factors affecting the viscosity of the solution of polymer [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2005, 12(1): 57-59
- [28] Kohda N, Inoue S, Noda T, et al. Effects of a chitosan intake on the fecal excretion of dioxins and fat in rats [J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 2012, 76(8): 1544-1548
- [29] 侯玉梅,方波,关琛,等.壳聚糖及其衍生物与脂肪相互作用的研究[J].食品与发酵工业,2006,32(9):61-63
HOU Yu-mei, FANG Bo, GUAN Chen, et al. Interactions of chitosan and its derivatives with fat [J]. Food and Fermentation Industries, 2006, 32(9): 61-63
- [30] Rodríguez M. S, Albertengo L. E. Interaction between chitosan and oil under stomach and duodenal digestive chemical conditions [J]. Bioscience, Biotechnology and Biochemistry, 2005, 69(11): 2057-2062
- [31] 吴雁,王亦农,马建标.水溶性壳聚糖降血脂作用的化学机理(I)水溶性壳聚糖及其衍生物对胆酸盐的结合能力研究[J].高等学校化学学报,2004,25(4):757-761
WU Yan, WANG Yi-nong, MA Jian-biao. Chemical mechanism of the anti-hyperlipidemia effect of water-soluble chitosan (I) capacities of water-soluble chitosan and its derivatives to bind taurocholate and glycocholate as bile salts [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(4): 757-761
- [32] Dimzon I K D, Ebert J, Knepper T P. The interaction of chitosan and olive oil: Effects of degree of deacetylation and degree of polymerization [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 564-570

(上接第 321 页)

- [10] 陆慧慧,林志强,谭万忠,等.苏云金芽孢杆菌 CPB012 菌株的杀虫功能基因鉴定及其对害虫的控制作用[J].中国农业科学,2015,48(6):1112-1121
LU Hui-hui, LIN Zhi-qiang, TAN Wan-zhong, et al. Insecticidal protein genes of *Bacillus thuringiensis* strain CPB012 and its effects in controlling different insect pests [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2015, 48(6): 1112-1121
- [11] Van Geerestein Ujah E C, Mariani M, Vis H, et al. Use of graph theory for secondary structure recognition and sequential assignment in heteronuclear (^{13}C , ^{15}N) NMR spectra: application to HU protein from *Bacillus stearothermophilus* [J]. Biopolymers, 2015, 39(5): 691-707