

壳聚糖的成膜性及其工业应用进展

秦秋香, 郭祀远

(华南理工大学轻化工研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 综述了壳聚糖的结构及成膜材料的组成与膜性质的关系, 简要讨论了壳聚糖的脱乙酰化度、交联度与相对分子量的大小等内在结构因素, 以及成膜时的 pH、增塑剂的类型和浓度、其它高分子材料与膜的存放时间等外界成膜条件对壳聚糖膜的通透性、柔顺性、抗拉强度等性质的影响。介绍了天然壳聚糖资源及壳聚糖膜在食品保鲜、医疗及膜分离等方面的应用进展, 从而展示其研究开发的广阔前景。

关键词: 壳聚糖; 膜; 保鲜; 医疗

中图分类号: TS206.4; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)04-0093-04

Filming of Chitosan and Its Applications

QIN Qiu-xiang, GUO Si-yuan

(Light Industry & Chemical Engineering Research Institute, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The relationships between the molecular structure of chitosan, the material composition of membrane and the application properties of membrane were summarizing. The effects of internal factors, such as the deacetylation degree, cross-linking degree, relative molecular weight and environment conditions, such as pH, plasticizer varieties and dosage, other polysaccharides and the storage age of membrane on the properties of membrane such as penetrability, facility and resist-pull intensity were discussed in brief. The applications of chitosan membrane in food preservation, separation and medical treatment were reviewing. It revealed that there is broad prospect for the research and development of chitosan natural resource.

Key words: chitosan; film; preservation; medical treatment

壳聚糖(chitosan, CS)是由大部分氨基葡萄糖和少量 N-乙酰氨基葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接起来的直链多糖, 通常是从虾、蟹、昆虫的外壳或真菌细胞壁中提取甲壳素(chitin)在 100 °C~180 °C, 40%~60%的氢氧化钠溶液中非均相脱去乙酰基所得到的, 化学名称为(1,4)-2-乙酰氨基-2-脱氧- β -D-葡聚糖。壳聚糖具有许多优良的功能性质和潜在的应用价值, 其中成膜性非常引人关注, 其分子之间的交联形成了空间网络结构, 易成膜, 这种膜拉伸强度大、韧性好、耐碱和耐有机溶剂。因此壳聚糖作为一种优良膜材料, 在食品、医药、纺织、化工、造纸等工业领域可得到广泛的应用。壳聚糖可以制成各种各样的膜, 如食品保鲜涂膜、可食用膜和生物可降解包装膜、分离滤膜、防水膜、医疗用膜等, 越来越受到人们的重视^[1]。本文着重介绍壳聚糖的结构及其成膜材料的组

收稿日期: 2006-11-10

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20050561014)资助。

作者简介: 秦秋香(1982-), 女, 硕士生, 研究方向天然糖质分离纯化新技术

成对膜性质的影响, 并对天然壳聚糖资源在食品保鲜、膜分离及医疗等方面的应用进展进行简要论述, 从而展示其研究开发的广阔前景。

1 影响壳聚糖成膜特性的因素

1.1 壳聚糖的分子内部结构

壳聚糖的成膜性与其分子内部结构有很大的关系^[2]。壳聚糖是部分脱乙酰化的氨基葡萄糖, 其脱乙酰化度会影响其膜的性质。脱乙酰化度越高, 其膜的溶胀性越低, 制备的膜的抗拉强度越高。由于高脱乙酰化度的壳聚糖分子中存在更多的晶体结构, 因此, 分子刚性较强, 同时其吸水性也较低。Tomihata^[3]研究了脱乙酰度对壳聚糖膜降解的影响, 发现壳聚糖的脱乙酰度越大, 对应的壳聚糖膜越难在体内和体外降解。

壳聚糖相对分子量的大小对成膜性和膜的性质影响非常突出。其分子量越低, 其膜的抗拉强度越低, 膜的通透性越强; 分子量越大, 分子晶形结构也就越多, 分子间高度缠结, 因而分子的柔顺性较差, 抗拉强度较高, 同时膜的通透性也较差。此外, 壳聚糖作

为一种多糖,具有降解性。一经降解,其分子量就会变小,膜的性质也会随之改变。

壳聚糖分子的交联度对膜性质的影响也不可忽视。随着分子交联度的提高,会引起膜的抗拉强度上升,透水性下降。所以,选择适宜的交联剂是改善膜的强度、改变膜的阻隔性能的重要途径。Rupe^[4]用戊二醛、己二醛、双功能团酸酐与壳聚糖交联,可提高壳聚糖膜的机械强度。

1.2 壳聚糖成膜的外界条件

壳聚糖膜的性质还受 pH、增塑剂和其它高分子材料以及膜的存放时间等成膜外界条件的影响。有文献报道^[5]膜的存放时间对膜的水蒸汽通透系数无影响,但随着贮存时间的延长,膜的抗拉系数最初 3 周内明显上升,随后逐渐下降,至第 9 周时,基本与最初的值接近。膜的长度则随着贮存时间的延长几乎呈直线下降。

增塑剂中酸的种类和用量也会影响膜的通透性和抗拉强度。以醋酸、丙酸和乳酸为增塑剂的膜,随着增塑剂浓度的上升,其氧气通透率明显上升^[5]。采用不同的酸,膜的透氧率有显著的不同。乳酸膜的透氧率最低,醋酸、丙酸其次,甲酸膜最高,透氧率的最高与最低值相差近 100 倍。但酸的种类对透水气性影响不明显。

2 壳聚糖膜在果蔬保鲜中的应用

2.1 果蔬的被膜保鲜

水果和蔬菜的水分含量高,并含有大量适合微生物繁殖的营养成分,存放过程很容易败坏腐烂。被膜法是借助于大分子物质在果蔬表面形成薄膜,通过薄膜将果蔬与周围环境分隔开来,阻止果蔬水分蒸发,减少果蔬对氧的吸收,从而达到降低呼吸消耗,延长果蔬贮藏时间的目的。被膜法简单易行,成本低,还可以结合化学药剂和冷藏等进行果蔬保鲜,受到国内外的广泛重视,已有不少相关的研究报道。

连玉晶等^[6]成功地将壳聚糖衍生物 N,O-羧甲基壳聚糖用于油豆角的涂膜保鲜,取得了良好的实验效果,为油豆角的涂膜保鲜奠定了理论和实验基础。

杨玉红等^[7]以不同浓度的壳聚糖和维生素 C(V_C)复合,对草莓进行被膜处理,结果表明,一定浓度的壳聚糖和 V_C 可以很好地提高草莓的优果率,降低失重率,提高 V_C、可溶性糖和有机酸含量,降低 V_C 氧化酶和多酚氧化酶的活性。

贾小丽等^[8]以壳聚糖为被膜剂制得可食性涂膜保鲜剂,研究其不同浓度(1%, 1.5%, 2%)对海红果

贮藏生理及效果的影响。结果表明:涂膜处理可以明显抑制果实的叶绿素分解、硬度下降、可溶性固形物含量下降、含量下降和酸含量下降,其中以 1.5% 壳聚糖涂膜处理效果最佳。

许金蓉等^[9]通过采用壳聚糖膜和海藻酸钠膜对银杏种核进行保鲜研究,用 1% 壳聚糖和 1% 的对羟基苯甲酸乙酯制成涂膜液对银杏种核进行涂膜处理,可使种核的呼吸强度降低一半,同时减少营养成分的流失。结果表明用壳聚糖制成涂膜液的保鲜效果较好。

周守勇等^[10]研究室温下(20~25℃)添加氯化钙和等助剂的壳聚糖对鲜切蒲菜涂膜保鲜效果。结果表明,2% 壳聚糖被膜对鲜切蒲菜有较好的保鲜效果,能显著降低鲜切蒲菜失重率,抑制其褐变,且壳聚糖被膜中氯化钙和等助剂的添加增强其对褐变的抑制。

2.2 可食性包装膜

作为绿色包装材料的一种,可食性包装材料以其成本低廉、操作方便、保鲜效果好、易降解、对环境无污染等特点越来越受到人们的重视。一般来说,可食性包装材料壳聚糖具有很好的成膜性和生物降解性,非常适合制造可食性包装材料。

壳聚糖应用于可食性包装材料国外报道较多。Voriop 和 Klein^[11]利用壳聚糖制作成药物胶囊;日本人在淀粉类物质的水溶液中加入壳聚糖,混匀制膜,膜干后用碱处理,制得一种淀粉—壳聚糖复合膜,此膜可食,耐油,不溶于水,抗张强度高,可用于包装固体、半固体或液体食品^[12];美国农业研究所试验成功,利用壳聚糖与月桂酸结合生成一种可食性薄膜,厚度仅为 0.2 mm~0.3 mm;透明度极好,用于去皮水果的保鲜,不仅能达到保鲜的目的,而且不易察觉^[13]。

我国研制出玉米淀粉海藻酸钠或壳聚糖复合包装膜^[14],用于果脯、糕点、方便面汤料和其它多种方便食品的内包装。其主要特点是具有较高抗张强度和延伸率,以及很好的耐水性。

3 壳聚糖膜在医疗方面的应用

3.1 预防术后腹腔粘连

曾德强等人对壳聚糖膜预防术后腹腔粘连及作用机制进行研究^[15],其研究方法是取 SD 大鼠 20 只,随机分成两组,对照组(肠粘连模型组) n=30;实验组(壳聚糖薄膜组) n=30。比较两组动物在术后第 1 d、3 d、7 d、60 d、90 d 时间段腹腔粘连发生率和程度,用光学显微镜和电镜对腹腔内粘连标本进行病理观察,比较腹膜反应情况。结果显示对照组各个时间段发生的粘连程度与粘连发生率比实验组都要高。实验

组的重新腹膜化比对照组的明显完整。从而可见应用壳聚糖防粘连膜能明显地减少腹腔术后粘连的发生。

3.2 人工肾膜

人工肾膜是由高分子材料制成的渗透膜,装在一一定的容器中制成1个透析器。用壳聚糖和N-乙酰化壳聚糖制成的人工肾透析膜已申请了欧洲和日本专利。Muzzarelli^[16]报道壳聚糖膜具有足够的机械强度,可透过尿素、肌肝等小分子有机物,但不透过血清蛋白,透水性好,是一种理想的人工肾用膜。Mansoor^[17]用壳聚糖和不同分子量的聚氧乙烯共混制备一系列的膜,最终筛选出较为合理的血液透析膜,该膜既能增大了对尿素的通透性,又提高了对血液的相容性。

3.3 人工皮肤

壳聚糖膜还可作为人造皮肤的优良材料。此前,中国海洋大学和青岛大学医学院就合作用壳聚糖和胶原蛋白制造人工皮肤,其中还掺入了中药有效成分,收到了很好的效果。现在研究热点在于用壳聚糖或其衍生物制成复合膜、共混膜、不对称膜用作创伤贴剂(人工皮肤)。Fwu-Long^[18]用干湿相分离法制备了一种新型的不对称壳聚糖膜,该膜由致密的上层和多孔松软的下层构成,且在上下层连接部分还包容了黄胺嘧啶银离子药物。这种不对称壳聚糖膜的致密上层可以透过O₂和CO₂,但不能透过水分;疏松的泡沫样下层可以吸收从伤口处溢出的组织液;黄胺嘧啶银离子可从膜中持续地释放,这样既可以保持长久的杀菌抗感染能力,又能防止黄胺嘧啶银离子对伤口造成的毒副作用。weon等^[19]制备了壳聚糖与蚕丝蛋白的共混膜(壳聚糖的质量百分含量为40%~50%),该混合膜有很高的氧气和水蒸气透过速率,并具有优良的机械性能,适合用作人造皮肤和伤口包敷等的生物医用材料。

3.4 药物控释材料和透皮药膜

壳聚糖成膜后具有良好的生物相容性和通透性,在缓释药物和定向运送药物方面具有重要的开发和研究价值,常用作药物缓释的载体。肖玲等^[20]以戊二醛为交联剂,在壳聚糖膜上涂敷壳聚糖季铵盐(HACC),制备了壳聚糖/壳聚糖季铵盐复合膜,用盐酸环丙沙星作为模型药物进行膜后载药,探讨了复合膜的缓释性能。结果表明,载药膜有较好的缓释性能,药物释放可达180h。在临床治疗的多种给药途径中,壳聚糖常和各种药物复合制成透皮药膜和吞服给药的膜剂。Valerie^[21]证明了壳聚糖是一种透皮吸收的增强剂,Thanou^[22]也认为壳聚糖及它的衍生物有增强口服药物吸收的功能。Makarand^[23]用冻干的方法制备了壳聚糖与PVP的复合胶状膜剂,该膜剂性能有明显的

pH值依赖性,用它作为抗生素类药物控释载体时,能明显地保护药物,避免或减少其在消化道中的损失,从而提高药效,减少用量。

3.5 其他壳聚糖膜制剂

壳聚糖膜还可应用在医药卫生领域的很多方面。如用壳聚糖和甲壳素为材料研制隐形眼镜片^[24]。吴勇等^[25]研究壳聚糖膜在体外培养条件下对人牙周膜细胞增殖的影响。研究表明,体外培养条件下,壳聚糖膜可显著促进人牙周膜细胞的增殖,预料利用壳聚糖膜作为牙科手术材料不久将会在临床上应用。壳聚糖膜作为受伤或缺损的神经修复材料^[26]。还有文章报导用壳聚糖膜净化提纯药物和血清抗体^[27]的实验。

4 壳聚糖膜在膜分离上的应用

4.1 超滤膜

于丽青等^[28]以壳聚糖为原料,2%醋酸为溶剂,聚合物浓度在3%~5%时,即可制成性能较好的超滤膜。该超滤膜透水速度为3~4 ml/cm²·h,对0.1%牛血清蛋白溶液的截留率可达90%。用此膜对低含量重金属废水进行处理,结果表明:通过调节溶液的pH值,使重金属离子在水溶液中形成胶体,通过调节pH值,用壳聚糖超滤膜可有效地去除水中Pb²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺、Cu²⁺等金属离子的氢氧化物,这样有可能实现废水处理和回收重金属的双重目的。

4.2 反渗透膜

李秀等^[29]制备出壳聚糖的均质膜,并用2,4-甲苯二异氰酸酯与之交联后用作反渗透膜。研究表明:随着壳聚糖脱乙酰度的增大,膜的脱盐率提高,而水的通量下降。交联膜不溶于酸和碱,其脱盐率高于均质膜。在理想情况下,其脱盐率可达98.7%。

4.3 气体分离膜

丁俊琪等^[30]以壳聚糖/聚砜酰胺复合膜及在该膜上固定金属钴盐的方法,分离空气中氧和氮。结果表明:不论钴盐的含量如何,干的膜不具备氧/氮分离能力。当在复合膜一侧涂上一层极薄的水制成“湿膜”后,则其富氧性能可大幅度提高,分离系数从“干膜”的1.0上升到“湿膜”的1.5~2.0;而透过速率则大幅度下降;且温度和压力对“湿膜”的氧/氮分离性能有影响。

5 结语

壳聚糖是一种功能多样和用途广泛的天然氨基葡萄糖聚合物,其特殊的成膜性使其在果蔬保藏、膜分离及医疗中得到广泛的应用。以壳聚糖为主要膜材料,原料是天然的生物多糖,安全、无毒,可被生物降解,

不存在残留毒性问题。目前,壳聚糖的生产已进入工业化阶段,随着对壳聚糖成膜性和应用的深入研究,将进一步推动有关科研成果的实际应用,使丰富的天然壳聚糖资源得到充分的开发利用,并创造巨大的经济效益和社会效益。

参考文献

- [1] 胡宗智,游敏,等.壳聚糖在膜分离上的应用[J].三峡大学学报(自然科学版).2003.25(5):460-463.
- [2] Rong Huei Chen, Horn-g-dar Hwa. Effect of molecular weight of chitosan with the same degree of deacetylation on the thermal mechanical, and permeability properties of the prepared membrane [J]. Carbohydrate Polymers, 1996(29): 353-358.
- [3] Tomihata K, Ikada Y. In vitro and degradation of films of chitin and its deacetylated derivatives [J]. Biomaterials, 1997,18(7):567-575.
- [4] Rupei T, Yumin D, Lihong F. dialdehyde starch-crosslinked chitosan films and their antimicrobial effects [J]. Polymer Science PartB: Polymer Physics, 2003,41(9):993-997.
- [5] Cancer C, Vergano P J and Wiles J L. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage age, Journal of Science, 1998,63(6):1049-1053
- [6] 连玉晶,唐晓珍,等.羧甲基壳聚糖可食用膜在油豆角保鲜中的应用[J].食品工业科技.2006.27(1).
- [7] 杨玉红,等.壳聚糖和 VC 复合涂膜对草莓保鲜的影响[J].西北农业学报.2006,15(2):131~133.
- [8] 贾小丽,等.壳聚糖涂膜对海红果贮藏效果的影响[J].食品研究与开发.2006.27(2).
- [9] 许金蓉,何仁,农继平.银杏种核涂膜保鲜的研究[J].广西工学院学报.2006年17卷1期
- [10] 周守勇,薛爱莲,赵宜江,等.添加剂对壳聚糖膜保鲜切蒲菜的影响[J].食品与机械.2006.22(1).
- [11] Vorcop K D, Klein J. Formation of spherical chitosan biocatalysts by ionotropic gelation[J]. Biotechnol Lett, 1981: 39-44.
- [12] Brandenburg A H. Edible films and coating from soyprotein[J]. Journal of Food Science, 1933,58(5): 1086-1089.
- [13] 武深秋.可食性包装材料发展潜力大[J].湖南包装.2005.
- [14] 师雯.可食性膜在包装中的应用[J].食品包装.2006.4:43-44.
- [15] 曾德强,陈双,杨斌.壳聚糖膜预防术后腹腔粘连及其作用机制[M].岭南现代临床外科.2005,5(2).
- [16] Muzzarelli R A A. Chitosan London[M]. Oxford: Oxford Perga 2 monPress, 1977:257.
- [17] Mansoor M A. Permeability and blood compatibility properties of chitosan poly(ethylene oxide) blend membranes for haemodialysis [J]. 1987:1032294
- [18] Fwu-Long M, Yu-Bey W, Shin-Shing S, et al. Asymmetric chitosan membranes by dry/wet phase separation: a new type of wound dressing for controlled antibacterial release [J]. Journal of Membrane Science, 2003,212:237-254.
- [19] weon H, Ha H C, Um I C, et al. Physical Properties of Silk Fibroin/chitosan Blend Films [J]. J. Appl. Polym. Sci.. 2001. 40: 928-934.
- [20] 肖玲,涂依,李洁,等.壳聚糖/壳聚糖季铵盐复合膜的性能研究[J].武汉大学学报(理学版), 2005,(2):190-194.
- [21] Valerie D, M Amin Khan, June R M. Effect of chitosan on epithelial permeability and structure [J]. International Journal of Pharmaceutics, 1999,182: 21-32.
- [22] Thanou M, Verhoef J C, Junginger H E. Oral drug absorption enhancement by chitosan and its derivatives [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2001,52: 117-126.
- [23] Makarand V R, Anandwardhan A H, Sujata V B, et al. pH-sensitive freeze-dried chitosan-poly(vinylpyrrolidone) hydrogels as controlled release system for antibiotic delivery [J]. Journal of Controlled Release, 2000,68: 23-30.
- [24] Ivani E J. Amino-polysaccharides and Copolymers thereof for contact lenses and ophthalmic Compositions [P]. US Patent. 1982:436050
- [25] 吴勇,王勤涛,等.壳聚糖膜对人牙周膜细胞体外增殖的影响[J].口腔医学,2004.24(4):206-208.
- [26] 李青峰,徐靖宏,罗敏,等.不同通透性壳聚糖生物膜复合导管修复周围神经缺损的实验研究[J].上海医学,2000,23(7).
- [27] Sindlia Silvade F, Romi Lamb M, Eduardo Josde A, et al. Endotoxin removal from solutions of F(ab) 2 fragments of equine antibodies against snake venom using macroporous chitosan membrane [J]. Journal of Membrane Science, 2004,234:67-73
- [28] 于丽青,孙建民.壳聚糖超滤膜的制备及在低含量重金属废水处理中的应用[J].化学世界.2005.
- [29] 李秀,杨溥臣.聚氨基葡萄糖反渗透膜的研究[J].膜科学与技术,1987,(4):15~25.
- [30] 丁俊琪,何旭敏,邹伟,等.壳聚糖富氧膜的研究(II)[J].高等学校化学学报,1992.13(8):1126-1127.