

# N-琥珀酰壳聚糖制备及理化特性研究

陶露丝<sup>1</sup>, 司菲斐<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学轻工与食品学院, 广东 广州 510640) (2. 深圳电子产品质量检测中心, 广东 深圳 518055)

**摘要:** 对 N-琥珀酰壳聚糖制备及理化特性进行研究。结果表明: 醋酸浓度、甲醇浓度和酸酐/氨基摩尔比可影响其取代度, 当甲醇浓度 80%、醋酸浓度 5%、酸酐/氨基摩尔比为 4 时, 得到的 N-琥珀酰壳聚糖取代度较高。同时, 取代度的高低可影响 N-琥珀酰壳聚糖的溶解性和凝胶性。

**关键词:** N-琥珀酰壳聚糖; 取代度; 特性

中图分类号: TS202.3; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)07-0026-03

## Study on Synthesis and properties of N-succinyl-chitosan

TAO Lu-si<sup>1</sup>, SI Fei-fei<sup>2</sup>

(1. College of Food Technology and Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Shenzhen Electronic Product Quality Testing Center, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** The synthesis of N-succinyl-chitosan and properties were studied. Results showed that the concentration of methanol and acetic acid and the molar ratio of anhydride to amino group affected the degree of N-succinylation. To prepare N-succinyl-chitosan, the optimal MeOH concentration, AcOH concentration and the range of mole ratio of anhydride to amino group were 80%, 5% and 4, respectively. It was also found that the degree of N-succinylation had effect on both the solubility and gelation of N-succinyl-chitosan.

**Key words:** N-succinyl-chitosan; degree of N-succinylation; properties

壳聚糖是一种无毒、生物相容的生物可降解多糖。现在, 目前已广泛应用在食品工业、医药、化妆品、废水处理等方面, 如在食品工业上可作为黏结剂、保湿剂、澄清剂、填充剂、乳化剂、上光剂及增稠稳定剂<sup>[1]</sup>。因其资源丰富, 应用价值高, 已被大量开发使用。目前工业上多数用酸法或酶法水解虾皮或蟹壳以提取壳聚糖。

由于壳聚糖不溶于水和有机溶剂, 只溶于稀酸, 故限制了壳聚糖的应用。因此, 对壳聚糖进行改性, 在提高其溶解性的同时, 赋予其新的特性, 已成为研究开发壳聚糖衍生物的方向之一。近年研究出一系列的水溶性壳聚糖衍生物, 如羧甲基、羧丁基、羧丙基和季胺盐壳聚糖等。N-琥珀酰壳聚糖是一种新型的壳聚糖衍生物, 它具有很好的生物相容性、低毒性以及在体内的长期留滞性, 可作为抗肿瘤药物的载体; 而且还具有良好的保湿性和吸湿性, 还可用作化妆品保湿剂。

## 1 材料与方法

收稿日期: 2007-04-17

作者简介: 陶露丝 (1982—), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品生物技术和功能性食品

### 1.1 材料与仪器

壳聚糖 (浙江环玉海洋生物化学有限公司), 分子量为  $1.2 \times 10^6$ , 脱乙酰度为 88.6%; 丁二酸酐 (上海凌峰化学试剂有限公司); 碳化二亚胺 (上海富蔗化工有限公司)。

可见分光光度计 (上海棱光技术有限公司)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 不同取代度 N-琥珀酰壳聚糖的制备

壳聚糖大分子链上含活泼的反应性基团—氨基, 利用氨基的活泼性, 在其大分子链上进行羧化反应。将 2 g 壳聚糖溶于醋酸溶液, 用甲醇稀释到 200 mL。将计算量的丁二酸酐溶于丙酮溶液, 在激烈搅拌下加入, 10~30 min 后形成凝胶或乳浊液, 在室温下放置过夜。凝胶或乳浊液用乙醇充分浸泡后, 溶于水中, 用 5% NaOH 调 pH 至 10~12, 冻干, 即得产物 N-琥珀酰壳聚糖钠盐。反应过程如下:

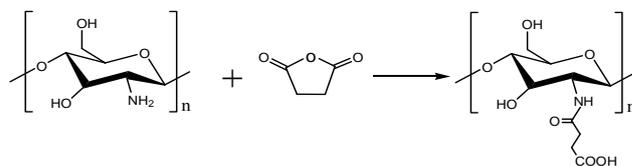


图 1 N-琥珀酰壳聚糖钠盐的制备

### 1.2.2 N-琥珀酰壳聚糖取代度的测定

Curotto 和 Aro<sup>[2]</sup>用茚三酮比色法测定酰化后壳聚糖中的氨基,将 N-琥珀酰壳聚糖溶解在 3% (m/v) 的醋酸或 1% (w/v) 的盐酸溶液中,在 20 °C 搅拌 24 h,制备 0.1 mg/mL 的样品溶液。在不同体积的样品溶液 (0.1~0.5 mL, 相当于 10-50  $\mu$ g N-琥珀酰壳聚糖) 中加入 0.5 mL 醋酸盐缓冲溶液 (4 mol/L, pH 5.5) 和 2 mL 茚三酮溶液,于水浴上加热 20 min,在 570 nm 波长下读数。用 D-葡萄糖胺 (100% 自由氨基) 绘制标准曲线。

### 1.2.3 N-琥珀酰壳聚糖的溶解性实验

将 N-琥珀酰壳聚糖分别分散于水、0.5 mol/L HAc、0.5 mol/L NaOH 溶液中,观察其溶解情况。

### 1.2.4 N-琥珀酰壳聚糖的凝胶实验

将 N-琥珀酰壳聚糖溶解于蒸馏水中,制成不同浓度 (0.5%~2.0%) 的溶液,然后加入水溶性的碳化二亚胺,混合物在 30 °C 下放置 5 h,观察凝胶形成情况<sup>[3]</sup>。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应条件对取代度的影响

#### 2.1.1 醋酸浓度对取代度的影响

醋酸浓度对取代度的影响如图 2。

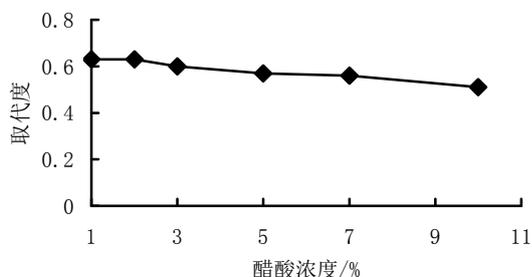


图 2 取代度与醋酸浓度的关系

从图 2 可知,在低醋酸浓度下生成的 N-琥珀酰壳聚糖具有较高的取代度,随着醋酸浓度的增加,取代度逐渐下降,当醋酸浓度达到 10%,取代度较低。虽然,在低醋酸浓度下能得到较高的取代度,但产物的取代度并不均匀。在甲醇溶液中壳聚糖与丁二酸酐反应具有亲核加成-消除机理,其 N-酰基取代度决定于氨基的亲核能力以及氨基在壳聚糖高分子链中所受到的空间屏蔽作用<sup>[4]</sup>。醋酸浓度较低时,氨基质子化程度较低,其亲核性相对较强,有利于反应的发生,但壳聚糖的低醋酸溶液与甲醇溶液不能均匀混合,即不能形成均相体系,使得产物的取代度高低不同;醋酸

浓度较高时,高浓度的醋酸根离子使高分子链蜷曲,氨基受到屏蔽,使得反应相对不易发生,取代度相对较低。

#### 2.1.2 甲醇浓度对取代度的影响

甲醇浓度对取代度的影响如图 3,由图可知,在醋酸浓度一定的条件下,取代度随着甲醇浓度的增加而增大,甲醇浓度 < 60% 时,取代度随甲醇浓度变化缓慢;但甲醇浓度 > 60%,取代度迅速增加,当甲醇浓度超过 80%,取代度几乎不再受甲醇浓度的影响。与醋酸浓度对取代度的影响相比,甲醇浓度对其的影响较小,因此不能完全通过提高甲醇浓度制备高取代度的 N-琥珀酰壳聚糖。

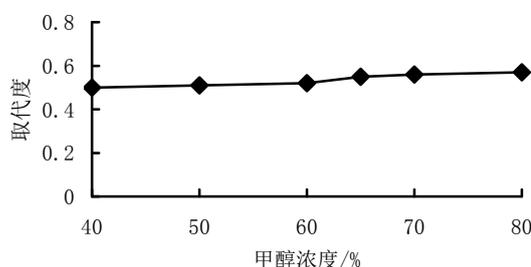


图 3 甲醇浓度与取代度的关系

#### 2.1.3 酸酐/氨基摩尔比对取代度的影响

取代度对酸酐/氨基摩尔比具有很大的依赖性,从图 4 可以看出,取代度随酸酐/氨基摩尔比的增大而增大,当酸酐/氨基摩尔比达到 4 以后,反应趋于完全。因此,增加丁二酸酐的加入量可以得到高取代度的 N-琥珀酰壳聚糖。

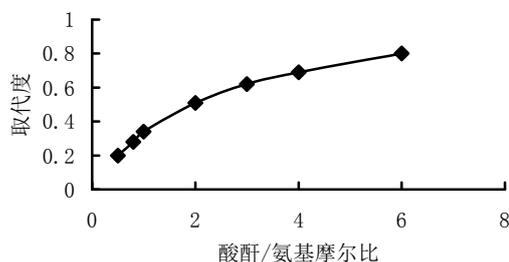


图 4 取代度与酸酐/氨基摩尔比的关系

### 2.2 N-琥珀酰壳聚糖理化特性

#### 2.2.1 N-琥珀酰壳聚糖的溶解性

N-琥珀酰壳聚糖的溶解性与它的取代度有关,如表 1。取代度在 0.2 以下的只能溶于稀酸;取代度为 0.28~0.69,能溶于稀酸、水和稀碱;取代度大于 0.69,能溶于稀碱和水,而不溶于稀酸。

表 1 N-琥珀酰壳聚糖的溶解性

取代度	溶解性		
	水	0.5 mol/L HAc	0.5 mol/L NaOH
0.20	-	+	-
0.28	±	+	+
0.34	+	+	+
0.69	+	±	+
0.80	+	-	+

注: + 为溶解; - 为不溶; ± 为溶胀。

表 2 N-琥珀酰壳聚糖的凝胶性

N-琥珀酰壳聚糖的取代度	N-琥珀酰壳聚糖水溶液浓度/%	凝胶化		
		水溶性碳化二亚胺浓度/%		
		1.8	0.9	0.45
0.20	0.5	-	-	-
	1.0	+	-	-
	2.0	+	+	+
0.34	0.5	+	+	+
	1.0	+	+	+
	2.0	+	+	+
0.69	0.5	-	-	-
	1.0	+	+	-
	2.0	+	+	+
0.80	0.5	-	-	-
	1.0	-	-	-
	2.0	+	+	+

注: - 为没有凝胶产生; + 为有凝胶产生

### 2.2.2 N-琥珀酰壳聚糖的凝胶特性

N-琥珀酰壳聚糖在水溶性的碳化二亚胺能形成凝胶, 如表 2。从表 2 可知, 在凝胶的形成中, N-琥珀酰壳聚糖的取代度是一个重要的因素, 过高或是过低的取代度都不利于凝胶的产生<sup>[5]</sup>。N-琥珀酰壳聚糖凝胶是无色, 透明的, 其干凝胶能在水中溶胀, 而且再生性较好。

## 3 结论

3.1 低醋酸浓度可提高取代度, 但反应不均匀; 增大甲醇的浓度以及酸酐/氨基摩尔比可提高壳聚糖的取代度。制备较高取代度的 N-琥珀酰壳聚糖的条件为: 醋酸浓度 5%、甲醇浓度 80%、酸酐/氨基摩尔比为 4。

3.2 N-琥珀酰壳聚糖的理化特性: 低取代度的 N-琥珀酰壳聚糖溶于稀酸而不溶于稀碱, 而高取代度的则正好相反; 在凝胶的形成中, N-琥珀酰壳聚糖的取代度是一个重要的因素, 过高或过低的取代度都不利于凝胶的产生。

## 参考文献

- [1] 阚健全. 食品化学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2002
- [2] Curotto E, Aros F. Analytical Biochemistry, 1993, 211: 40-244
- [3] Ryuji Yamaguchi, Yuji Arai, Tatsuro Itoh. Carbohydrate Research, 1981, 88: 172-175
- [4] 郑化, 杜子民. N-酰基壳聚糖的制备及取代度控制的研究[J]. 武汉大学学报, 2000, 46(6): 685-688
- [5] Hirano S, Moriyasu T. N-(Carboxyacyl)chitosans. Carbohydrate Research, 1981, 92: 323-327

## 酒: 到底有多少营养价值

白酒由于含醇量高, 人体摄入量受到一定的限制, 营养价值有限, 但白酒中的成分是很复杂的, 例如茅台酒, 经检验, 其中含有香味素就多达 70 余种。这些物质中有不少是人体健康所必需的。

黄酒中含有糖分、糊精、有机酸、氨基酸和各种维生素等, 具有很高的营养价值。特别是所含多种多量的氨基酸, 是其他酒所不能比拟的。如加饭黄酒含有十七种氨基酸, 其中有七种是人体必需而体内不能合成的氨基酸。黄酒的发热量也较高, 超过啤酒和葡萄酒。由于黄酒是以大米和黍米为原料, 经过长时间的糖化、发酵, 原料中的淀粉和蛋白质被酶分解成为低分子的糖类, 易被人体消化吸收。因此人们把黄酒列为营养饮料酒。

果酒都含有营养物质。以葡萄酒为例, 除含有维生素 B1、B2、糖分和十多种氨基酸等营养成分外, 还含有抗恶性贫血的维生素 B12, 一般每升含 15 微克左右。喝葡萄酒有开胃、健身的作用。

啤酒被人们称“液体面包”, 可见其营养之丰富。一瓶啤酒含有 30 克糊精、糖分及多种维生素和矿物质, 经人体消化后, 能产生相当于 5~6 个鸡蛋、一斤瘦肉所产生的热量。因此, 一般说啤酒是一种优良的饮料。

至于药酒中的各种补酒, 由于分别含有人参、鹿茸、枸杞、当归、蛤蚧等补药, 对人体的补益作用就更大了。