

壳聚糖脱乙酰度的计算

王志华 黄毓礼

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 提出应由壳聚糖中氨基质量分数或自由氨基质量分数来计算壳聚糖脱乙酰度。 y 表示壳聚糖脱乙酰度, x 表示氨基质量分数或自由氨基质量分数, 理论计算公式分别为: $y = 203.195x / (16.02262 + 0.42037x)$ 、 $y = 20.2021x / (16.02262 + 0.041794x)$, 用计算机拟合, 得到以上两式的拟合方程式: $y = 0.01553 + 12.64534x - 0.31447x^2 + 0.00546x^3$ 、 $y = 0.01553 + 1.25722x - 0.00311x^2 + 5.36265 \times 10^{-6}x^3$, 两方程相关系数 R 均为 1, 标准偏差均为 0.00663。由拟合方程计算出壳聚糖脱乙酰度, 能准确地反映出壳聚糖的实际脱乙酰化程度。

关键词: 甲壳素; 壳聚糖; 壳聚糖脱乙酰度

中图分类号: O 636.1

引言

甲壳素 (Chitin) 是由 N-乙酰-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖以 -1,4 糖苷键形式连接而成的多糖, 壳聚糖 (Chitosan) 为甲壳素的脱乙酰化产物。甲壳素中的乙酰氨基通常不易完全脱去, 使得壳聚糖分子链中一般仍然含有一定量的乙酰氨基。壳聚糖脱乙酰化程度是衡量其产品质量的主要指标之一, 故准确测定壳聚糖脱乙酰度十分重要。

壳聚糖脱乙酰度有许多不同的表示方法, 应用较混乱。文献[1]中壳聚糖脱乙酰度是指壳聚糖中脱乙酰基链节的质量分数, 一般文献和书中用自由氨基含量表示壳聚糖脱乙酰度^[2,3]。这些方法均未能反映实际的脱乙酰度。文献[4]提出由壳聚糖中氨基质量分数计算壳聚糖脱乙酰度, 所得数据准确。本文在文献[4]的基础上提出也可用自由氨基质量分数计算脱乙酰度, 并对壳聚糖脱乙酰度与壳聚糖中氨基质量分数或自由氨基分数之间关系进行拟合, 得出拟合方程, 所得结果也非常准确。

1 理论公式计算脱乙酰度数据

壳聚糖脱乙酰度应该定义为壳聚糖中脱乙酰基链节占总链节的分数。假设有 100 个甲壳素重复结构单元 (摩尔质量 203.195 g/mol), 其中有 D 个结构单元脱乙酰基 (葡糖胺链节摩尔质量 161.158 g/mol), 则壳聚糖脱乙酰度为 D , 氨基 (摩尔质量

16.02262 g/mol) 质量分数和自由氨基质量分数分别为:

$$w(\text{NH}_2) = \frac{D \times 16.02262 \times 100}{D \times 161.158 + (100 - D) \times 203.195} \quad (1)$$

$$w(\text{自由 NH}_2) = \frac{D \times 161.158 \times 100}{D \times 161.158 + (100 - D) \times 203.195} \quad (2)$$

壳聚糖脱乙酰度从 5 到 100 取 20 点 (间隔 5), 由公式 (1) 和 (2) 分别计算出氨基质量分数及自由氨基质量分数, 见表 1 中 1~3 栏。

从表 1 可看出, 自由氨基质量分数随壳聚糖脱乙酰度增加而增大, 但两者并不相等, 且相差较大。因此, 一般文献和书采用壳聚糖中自由氨基含量表示壳聚糖脱乙酰度不规范, 也不准确。

文献[4]用氨基质量分数计算壳聚糖脱乙酰度为:

$$\text{脱乙酰度} = \frac{203.195 w(\text{NH}_2)}{16.02262 + 0.42037 w(\text{NH}_2)} \quad (3)$$

将表 1 中第 2 栏的壳聚糖氨基质量分数代入此方程, 得出壳聚糖脱乙酰度, 见表 1 中计算脱乙酰度 (1)。

将自由氨基质量分数代入 (3) 式, 得到:

$$\text{脱乙酰度} = \frac{20.2021 w(\text{自由 NH}_2)}{16.02262 + 0.041794 w(\text{自由 NH}_2)} \quad (4)$$

式 (4) 为用自由氨基质量分数计算壳聚糖脱乙酰度的理论公式。将表 1 中第 3 栏的壳聚糖自由氨基分数代入此方程, 得出壳聚糖脱乙酰度, 见表 1 中计算脱乙酰度 (3)。

表 1 计算结果

Table 1 The result of calculation

脱乙酰度	氨基质量分数	自由氨基质量分数	计算脱乙酰度			
			(1)	(2)	(3)	(4)
5	0.398 388	4.007 048	5	5.003 717	5.000 021	5.003 681
10	0.805 192	8.098 746	10	9.996 425	10.000 04	9.996 30
15	1.220 681	12.277 80	15	14.992 81	15.000 06	14.992 54
20	1.645 138	16.547 05	20	19.992 06	20.000 08	19.99 157
25	2.078 854	20.909 43	25	24.993 37	25.000 10	24.992 61
30	2.522 136	25.368 04	30	29.996 00	30.000 12	29.994 88
35	2.975 306	29.926 09	35	34.999 26	35.000 14	34.997 70
40	3.438 696	34.586 94	40	40.002 53	40.000 16	40.000 44
45	3.912 657	39.354 11	45	45.005 26	45.000 18	45.002 55
50	4.397 554	44.231 28	50	50.007 05	50.000 20	50.003 61
55	4.893 771	49.222 31	55	55.007 60	55.000 22	55.003 32
60	5.401 709	54.331 22	60	60.006 79	60.000 24	60.001 54
65	5.921 787	59.562 25	65	65.004 68	65.000 26	64.998 32
70	6.454 447	64.919 83	70	70.001 57	70.000 28	69.993 95
75	7.000 150	70.408 60	75	74.998 02	75.000 30	74.988 99
80	7.559 382	76.033 44	80	79.994 91	80.000 32	79.984 30
85	8.132 652	81.799 47	85	84.993 52	85.000 34	84.981 13
90	8.720 495	87.712 09	90	89.995 54	90.000 36	89.981 16
95	9.323 474	93.776 95	95	95.003 17	95.000 38	94.986 58
100	9.942 181	100.000 0	100	100.019 2	100.000 4	100.000 2

2 计算机拟合计算脱乙酰度

2.1 用氨基质量分数拟合计算

以壳聚糖氨基质量分数 (x) 为横坐标, 脱乙酰度 (y) 为纵坐标作图 (见图 1)。图 1 经计算机拟合, 得到拟合方程 $y = 0.015 53 + 12.645 34x - 0.314 47x^2 + 0.005 46x^3$, 相关系数 $R = 1$, 标准偏差为 0.006 63。将壳聚糖氨基质量分数代入此方程, 得出壳聚糖脱乙酰度, 见表 1 中计算脱乙酰度 (2)。由表 1 可见, 计算结果非常准确。这种拟合方程直观、方便, 不用考虑物质的分子结构和组成。

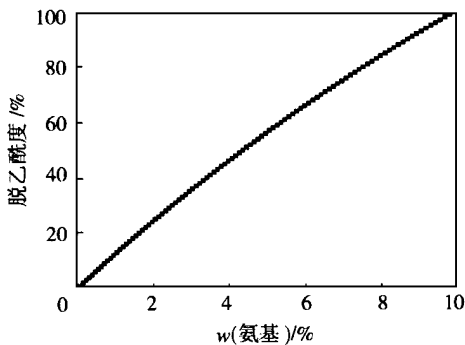


图 1 壳聚糖脱乙酰度与氨基质量分数的关系

Fig. 1 The relation between mass fraction of amino and deacetylating degree of chitosan

2.2 用自由氨基质量分数拟合计算

以壳聚糖自由氨基质量分数 (x) 为横坐标, 脱乙酰度 (y) 为纵坐标作图 (见图 2)。图 2 经计算机拟合, 得到拟合方程 $y = 0.015 53 + 1.257 22x - 0.003 11x^2 + 5.362 65 \times 10^{-6}x^3$, 相关系数 $R = 1$, 标准偏差为 0.006 63。将壳聚糖自由氨基质量分数代入此方程, 得出壳聚糖脱乙酰度, 见表 1 中计算脱乙酰度 (4)。

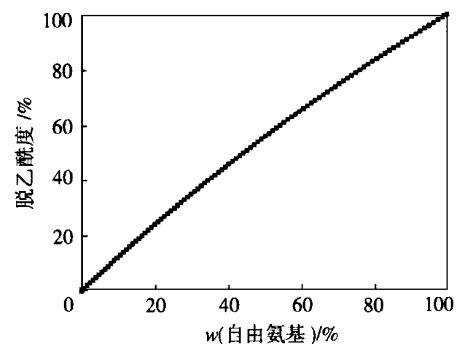


图 2 壳聚糖脱乙酰度与自由氨基质量分数的关系

Fig. 2 The relation between mass fraction of free amino and deacetylating degree of chitosan

3 结 论

现行用自由氨基含量表示壳聚糖脱乙酰度是不

规范和不准确的,与实际壳聚糖脱乙酰化程度相差较大。将壳聚糖中氨基质量分数或自由氨基质量分数代入本文拟合的方程,计算出壳聚糖脱乙酰度,能准确反映出壳聚糖的实际脱乙酰化程度。

参 考 文 献

- [1] 王 伟,蒋淑琴,秦 汶.不同脱乙酰度壳聚糖 Mark-Houwink 方程的订定.中国科学:B,1990(11):1126
- [2] 蒋挺大.甲壳素.北京:中国环境科学出版社,1996.45
- [3] 汪志君.碱量法测定壳聚糖中的胺基.化学世界,1986(1):22
- [4] 林瑞洵,蒋苏洪,张慕珊.脱乙酰度测定方法.化学通报,1992(3):39

The calculation of deacetylating degree of chitosan

WANG Zhi-hua HUANG Yu-li

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The formulae of the deacetylating degree of chitosan are given by: $y = 203.195x / (16.02262 + 0.42037x)$, $y = 20.2021x / (16.02262 + 0.041794x)$ (theoretical equations); $y = 0.01553 + 12.64534x - 0.31447x^2 + 0.00546x^3$, $y = 0.01553 + 1.25722x - 0.00311x^2 + 5.36265 \times 10^{-6}x^3$ (fit equations), where y is degree of deacetylation, and x is mass fraction of amino in the first equation or percent of free amino of chitosan in the second. The coefficient of determination is 1 and standard deviation is 0.00663. The calculated value of degree of deacetylation reflects the deacetylating degree of chitosan molecular accurately.

Key words: chitin; chitosan; deacetylating degree of chitosan

(上接第 83 页)

The simulation and application of crude distillation process

LI Dan-jie¹⁾ WANG Jian-hong²⁾ FANG Gang²⁾

(1) China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100029; 2) College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A segment tri-polynomial which is a continuous and smooth curve can be derived by processing the figures of true boiling points with tri-sample trial and error. From the curve, a composition and its components can be figured out through existing physics database. Equation of State are used to compute equilibrium coefficients. This model accomplishes the simulation of crude distillation process in a relative complicated system by means of true component cutting methodology.

Key words: crude distillation process; true component cutting; dynamic model