

气体对涡流空化降解壳聚糖的影响

Influents of gas on degradation of chitosan with swirling cavitation

杨 锋^{1,2,3} 刘 婷^{1,2,3} 黄永春^{1,2,3} 任仙娥^{1,2,3}

YANG Feng^{1,2,3} LIU Ting^{1,2,3} HUANG Yong-chun^{1,2,3} REN Xian-e^{1,2,3}

(1. 广西科技大学生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006; 2. 广西糖资源绿色加工重点实验室, 广西 柳州 545006;
3. 广西高校糖资源加工重点实验室, 广西 柳州 545006)

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou, Guangxi 545006, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Green Processing of Sugar Resources, Liuzhou, Guangxi 545006, China; 3. Key Laboratory for Processing of Sugar Resources of Guangxi Higher Education Institutes, Liuzhou, Guangxi 545006, China)

摘要:为降低壳聚糖的分子量,提高其应用范围,利用涡流强化降解壳聚糖,考察在涡流空化过程中壳聚糖溶液浓度、溶液 pH、反应温度、出口压力、反应时间、通气方式等因素对强化壳聚糖空化降解的影响,同时对比空气、氧气、氮气对空化效应的影响。结果表明:不同的反应条件下,在涡流空化过程中通入空气均能强化壳聚糖降解,且氧气的强化作用大于空气,而通入氮气则抑制壳聚糖的降解。在壳聚糖浓度为 3 g/L、pH 为 4.4 时、反应温度 60 ℃、压力 0.3 MPa、空化时间为 3 h 的条件下,相比于未通气的涡流空化降解,通入空气、氧气使壳聚糖黏度下降率分别提高了 15.92%, 9.10%, 而通入氮气则使黏度下降率降低了 9.89%。因此,空气、氧气的加入可有效提高壳聚糖的降解率,这为壳聚糖的开发与应用提供了理论依据。

关键词:水力空化; 气体; 壳聚糖; 降解

Abstract: In the present work, degradation of chitosan with swirling cavitation was investigated to strengthen the effect of degradation, reduce the molecular weight of chitosan and expand the range of application. Different operating parameters such as initial concentration, initial pH, solution temperature, outlet pressure, treatment time and the method of ventilate was investigate on the degradation of chitosan. And different gas such as air, oxygen and nitrogen was used to compare the effect of gas on the effect of cavitation. The results show that: Air has an obvious influence on the degradation of chitosan on the different reaction condition, and the influence of oxygen is better than that of air, but nitrogen is inhibiting the degradation of chitosan. The experiment was performed under the following conditions: a solution concentration of 3 g/L, pH 4.4, a temperature of 60 ℃, a pressure of 0.3 MPa and a treatment time of 3 h, com-

pared with degradation of chitosan in the condition of no-gas swirling cavitation, the aeration of air, oxygen make the intrinsic viscosity reduction rate of chitosan increased by 15.92% and 9.1%. But the aeration of nitrogen make the intrinsic viscosity reduction rate decreased by 9.89%. Therefore, the addition of air and oxygen can improve the degradation rate of chitosan effectively. This study will provide a useful theoretical basis for the development and application of chitosan.

Keywords: hydrodynamic cavitation; gas; chitosan; degradation

由于低聚壳聚糖具有优越的生理活性和物化性质,通过降解壳聚糖的方式制备低聚壳聚糖近年来备受关注。在当前主要的降解方法,即生物降解(酶降解)^[1]、化学法降解(氧化降解和酸降解)^[2]和物理降解(超声波降解、微波降解)^[3]等方法中,物理降解法,特别是超声波降解法所用设备简单、反应容易控制、环境污染小,被认为是一种很有前途的降解方法。

超声波降解壳聚糖具有非常显著的效果,可以有效切断壳聚糖大分子链。Cravotto 等^[4]研究证实了超声波对壳聚糖的降解具有显著效果。刘石生等^[5]对超声波降解壳聚糖进行深入研究,发现空化作用是其降解的主要机制。超声波对壳聚糖的降解主要源于超声“空化效应”及由此引发的物理和化学变化。水力空化与超声空化对过程的强化原理是相同的,区别在于形成空泡的手段上。水力空化原理是:流体流过一个收缩装置(如几何孔板,文丘里管等)时产生降压,当压力降至蒸气压甚至负压时,溶解在流体中的气体会释放出来,同时流体汽化而产生大量空化泡,空泡在随流体进一步流动的过程中,遇到周围的压力增大时,体积将急剧缩小直至溃灭^[6]。这个过程产生了如同超声“空化效应”的

作者简介:杨锋(1978—),男,广西科技大学副教授,博士。

E-mail: yangfeng78@126.com

通讯作者:黄永春

收稿日期:2014-12-06

物理和化学变化,可以使有机物分子发生降解^[7]。相比于超声空化,水力空化具有有简便易行、能耗低、效率高等特点。前期研究表明,基于涡流的水力空化^[8]、基于几何孔板的水力空化^[9]均能够对壳聚糖进行有效的降解。本研究基于水力空化产生的机理,拟通过外加气体对涡流空化泡的产生进行强化,以期强化壳聚糖涡流空化降解的效果。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

壳聚糖:工业级,黏均分子量为 1 024 kD,上海卡博工贸有限公司;

冰醋酸:化学纯,成都市科龙化工试剂厂;

三水合醋酸钠:分析纯,台山市粤侨试剂塑料有限公司。

1.1.2 主要仪器与设备

分析天平:BS224S型,德国赛多利斯股份公司;

隔膜真空泵:GM-0.33型,天津市腾达过滤器件厂;

恒温水浴槽:HK-1D型,南京物化智能设备有限公司;

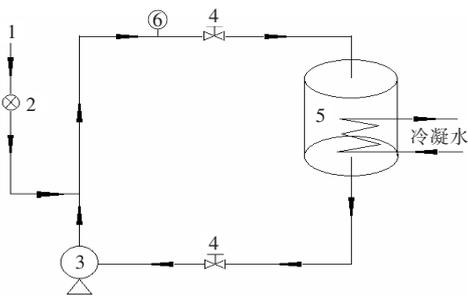
乌氏黏度计:毛细管内径 0.57 mm,上海良品玻璃仪器厂;

机械秒表:JS-510型,上海星钻秒表有限公司;

电子皂膜流量计:SF-02BM,淄博耐普电子仪器有限公司;

涡流泵:GM-0.33型,天津市腾达过滤器件厂;

涡流空化装置:本实验室自制,装置示意图见图 1。



1. 空气入口 2. 流量计 3. 离心泵 4. 阀门 5. 水槽 6. 压力表

图 1 涡流水力空化装置示意图

Figure 1 Sketch map of swirling cavitation device

1.2 分析方法

1.2.1 特性黏度下降率的测定 壳聚糖降解效果:通过特性黏度下降率进行表征^[10]:

$$[\eta]_y = \frac{\eta_0 - \eta_t}{\eta_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

$[\eta]_y$ ——特性黏度下降率, %;

η_0, η_t ——分别为未降解的时刻和空化 t 时刻溶液的特性黏度, mL/g。

特性黏度的测定是在 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 温度下,用乌氏黏度

计测定壳聚糖溶液的流出时间 t 和溶剂流出时间 t_0 ,再由一点法经验公式^[11]计算特性黏度。

1.2.2 黏均分子量的测定 采用外推法测定壳聚糖原料和其降解产物的特性黏度 $[\eta]_2$,并根据 Mark-Houwink 经验方程(2)确定壳聚糖的黏均分子量。

$$[\eta]_2 = KM^\alpha \quad (2)$$

$$K = 1.64 \times 10^{-30} \times DD^{14} \quad (3)$$

$$\alpha = -1.02 \times 10^{-2} \times DD + 1.82^{[12]} \quad (4)$$

式中:

$[\eta]_2$ ——特性黏度(外推法测定), mL/g;

K ——经验常数, cm^3/g ;

α ——经验常数;

DD ——脱乙酰度, %;

M ——黏均分子量, kD。

1.3 试验设计

1.3.1 浓度对壳聚糖降解效果的影响 以乙酸—乙酸钠缓冲溶液为溶剂,调节 pH 为 4.4,分别配置浓度为 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 g/L 的壳聚糖溶液 3 L,在 0.3 MPa 压力下,保持温度 50°C ,通过空化装置循环,反应 3 h 后,测空化后壳聚糖溶液的特性黏度的变化。在其它条件不变的情况下,在降解反应的同时向溶液中通入空气(通气量 1 276.03 mL/min,通气时间 3 h),反应 3 h,测定空化后壳聚糖溶液的特性黏度的变化。对比通入空气和不通入空气对空化降解效果的影响。

1.3.2 溶液 pH 对壳聚糖降解效果的影响 以乙酸—乙酸钠缓冲溶液为溶剂,调节不同的 pH(3.2, 3.6, 4.0, 4.4, 4.8),配置浓度为 3 g/L 的壳聚糖溶液 3 L,在 0.3 MPa 压力下,保持温度为 50°C ,通过空化装置循环,待反应 3 h 后,测定空化后壳聚糖溶液的特性黏度的变化。在其它条件不变的情况下,试验通气方法同 1.3.1。

1.3.3 溶液温度对壳聚糖降解效果的影响 以乙酸—乙酸钠缓冲溶液为溶剂,调节 pH 为 4.4,配置浓度为 3 g/L 壳聚糖溶液 3 L,在 0.3 MPa 压力下,调节不同温度(30, 40, 50, 60, 70°C),通过空化装置循环,待反应 3 h 后,测定空化后壳聚糖溶液的特性黏度的变化。在其它条件不变的情况下,试验通气方法同 1.3.1。

1.3.4 出口压力对壳聚糖降解效果的影响 以乙酸—乙酸钠缓冲溶液为溶剂,调节 pH 为 4.4,配置浓度为 3 g/L 壳聚糖溶液 3 L,在不同压力(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 MPa)下,保持温度为 50°C ,通过空化装置循环,待反应 3 h 后,测定空化后壳聚糖溶液的特性黏度的变化。在其它条件不变的情况下,试验通气方法同 1.3.1。

1.3.5 空化时间对壳聚糖降解效果的影响 以乙酸—乙酸钠缓冲溶液为溶剂,调节 pH 为 4.4,配置浓度为 3 g/L 壳聚糖溶液 3 L,在 0.3 MPa 压力下,保持温度为 60°C ,通过空化装置循环 6 h,每 0.5 h 测定一次特性黏度。在其它条件不变的情况下,试验通气方法同 1.3.1。

1.3.6 通气方式对壳聚糖降解效果的影响 以乙酸—乙酸钠的缓冲溶液作为溶剂,调节 pH 为 4.4,配置浓度为 3 g/L 壳聚糖溶液 3 L,在 0.3 MPa 压力下,保持温度为 50 °C,调节不同的通气方式和时间:① A 方式:从反应一开始通气 1 h;② B 方式:反应开始 1 h 后,通气 1 h;③ C 方式:反应开始 2 h 后,通气 1 h;④ D 方式:从反应一开始通气 2 h;⑤ E 方式:反应开始 1 h 后,通气 2 h;⑥ F 方式:整个过程一直通气;整个反应过程 3 h,通气量为 1 276.03 mL/min。测定空化后壳聚糖溶液的特性黏度的变化。

1.3.7 气体种类对壳聚糖降解效果的影响 以乙酸—乙酸钠缓冲溶液为溶剂,调节 pH 为 4.4,配置浓度为 3 g/L 壳聚糖溶液 3 L,通入不同气体(空气、氮气、氧气)进行空化降解,通气量为 1 276.03 mL/min,通气时间为 3 h,保持温度为 60 °C,反应 3 h,测定空化后壳聚糖溶液的特性黏度的变化。

1.3.8 气体种类对壳聚糖的黏均分子量的影响 以乙酸—乙酸钠缓冲溶液为溶剂,调节 pH 为 4.4,配置浓度为 3 g/L 壳聚糖溶液 3 L,通入不同气体(空气、氮气、氧气)进行空化降解,通气量为 1 276.03 mL/min,通气时间为 3 h,保持温度为 60 °C,反应 3 h,测定空化前后壳聚糖溶液的黏均分子量的变化。

2 结果与讨论

2.1 不同降解条件下空气对降解效果的影响

2.1.1 浓度条件 由图 2 可知,壳聚糖溶液初始浓度对降解效果的影响明显,而且,通入空气能够明显提高壳聚糖降解效果。未通气的试验中壳聚糖的特性黏度下降率随着浓度的变大而降低。当溶液初始浓度为 0.5 g/L 时,特性黏度下降率为 59.86%,当溶液初始浓度为 7 g/L 时,特性黏度下降率仅有 23.94%,即壳聚糖的浓度越低,水力空化的降解效果越好,这是由于壳聚糖溶液浓度越大时,其黏度越大,表面张力越大,会抑制空泡的溃灭,导致空化强度减弱^[13]。然而,从图 2 中可以明显看出,在通气条件下,特性黏度下降率在浓度 3 g/L 时最高,在 0.5 g/L 时最低,即随着溶液浓度的增大,壳聚糖降解速率先增大再减小。这是因为通入空气后,由于气体在溶液中形成气核,降低空化阈,使空化易于发生,在相同条件下提高空化效率;另一方面,在溶液浓度较低时,黏度较低,由于气体的存在,空化泡产生较多而容易聚集在一起变成大气泡而溢出,使空化效应下降,因而出现了上述现象。因此,通入空气强化空化反应过程存在一个较佳浓度点:壳聚糖浓度 3 g/L。

2.1.2 溶液 pH 值 由图 3 可知,在不同的 pH 条件下,通入空气均能明显提高壳聚糖的降解效果。这是由于通入空气提高了溶液中气体的含量,而液体中的饱和气体,即溶解性的气体的存在可以提供空化核,降低空化阈,使空化易于发生,在相同条件下提高空化效应,从而提高降解效果。本试验得到的最佳 pH 值为 4.4,通入空气比未通入空气的特性黏度下降率高。

2.1.3 溶液温度 由图 4 可知,随着温度的升高,通入空气和未通入空气的特性黏度下降率均增大,并且通入空气明显要比未通入空气的效果好,在温度为 70 °C 时,通入空气的特性黏度下降率为 77.7%,而不通入空气的为 60.6%。这是因为随着温度的升高,液体的饱和蒸气压增大,空化数降低,使空化变得容易,空化效率得到提高。综上所述,在一定范围内,溶液温度越高,特性黏度下降率越高,且通入空气比未

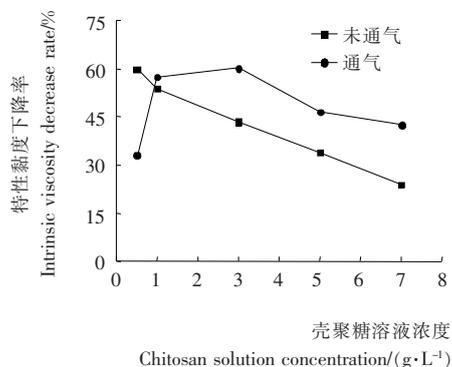


图 2 空气对不同壳聚糖浓度的降解效果的影响

Figure 2 Effects of air on the degradation of chitosan under different concentration

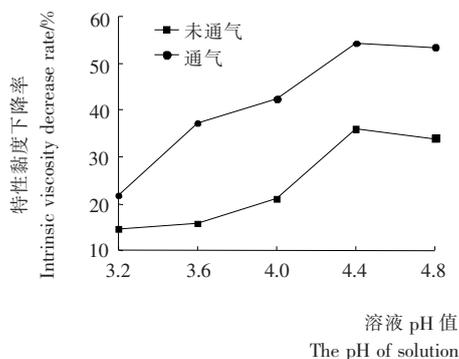


图 3 pH 值对降解效果的影响

Figure 3 Effect of pH on the degradation of chitosan

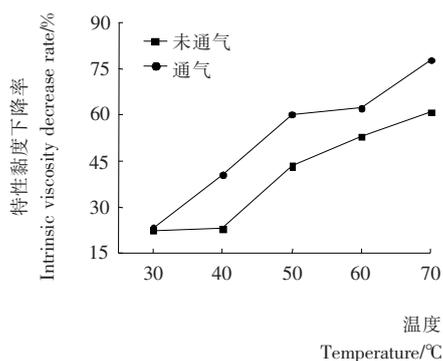


图 4 溶液温度对降解效果的影响

Figure 4 Effect of solution temperature on the degradation of chitosan

通入空气的特性黏度下降率高。但是为了降低能耗,反应温度不宜过高,推荐空化温度为 60 ℃。

2.1.4 出口压力 由图 5 可知,在一定的压力范围内,通气和未通气的壳聚糖溶液特性黏度下降率是随着压力的升高而增大,当压力达到 0.4 MPa 时,降解效果最好;进一步增大出口压力时,降解效果反而下降。这是因为,在一定范围内,随着涡轮出口压力增大,空化泡溃灭时冲击波的强度增大,因而空化效应增强;但当出口压力进一步增大时,空化数提高,空化困难^[14]。综上,本试验最佳出口压力为 0.4 MPa,且通入空气比未通入空气的降解效果好。

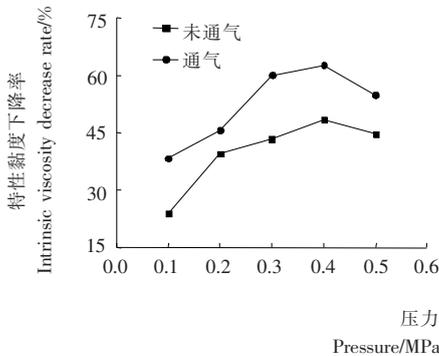


图 5 压力对壳聚糖降解效果的影响

Figure 5 Effect of pressure on the degradation of chitosan

2.1.5 空化时间 由图 6 可知,在试验条件范围内,壳聚糖特性黏度下降率随着空化时间的延长而增大,在反应的初期壳聚糖的降解速度很快,随着空化时间的延长,特性黏度下降率越高,降解效果越好,但降解速率变缓慢。当空化反应达到 3 h 时,通气和未通气的特性黏度下降率分别达到 62.09%,52.99%;而继续降解 3 h 时,通气和未通气的特性黏度下降率分别达到 76.29%,72.23%,降解速率明显减慢。这是因为在反应初期,壳聚糖的分子链长,其糖苷键的数目多,降解速度快;随着反应的进行,分子链大大缩短,糖苷键数量越来越少,降解速度也逐渐变慢。所以,随着空化时间

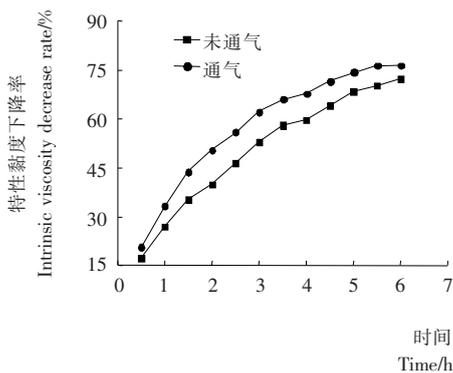


图 6 空化时间对壳聚糖降解效果的影响

Figure 6 Effect of cavitation radiation time on the degradation of chitosan

延长,壳聚糖的特性黏度下降率越高,但是为了降低能耗,反应时间不宜过长,推荐空化反应时间为 3 h。

2.2 通气方式对壳聚糖降解效果的影响

由图 7 可知,通气方式对壳聚糖的特性黏度下降率影响很大。当空化反应总时间为 3 h,通气时间为 1 h 时,在开始空化反应时便通入 1 h 空气,此种通气方式的壳聚糖降解效果最好;在开始空化反应 1 h 后通入 1 h 空气,此种通气方式的壳聚糖降解效果次之;在开始空化反应 2 h 后通入 1 h 空气,此种通气方式的壳聚糖降解效果最差。当空化反应 3 h 过程中,通气时间为 2 h 时,在开始空化反应时便通入 2 h 空气的效果就比在开始空化反应 1 h 时后通入 2 h 空气的效果好。这可能是因为在降解最初壳聚糖的糖苷键的数目多,通气达到提高降解速率的效果就越明显。随着反应的进行,分子链大大缩短,糖苷键数量越来越少,通气对于提高降解速率也逐渐变缓。当整个空化过程全程通气 3 h 时,壳聚糖的特性黏度下降率是最高的,也就是说全程通气 3 h 降解速率的提高幅度最大。这是因为涡流空化循环处理过程中,会不断地有汽泡聚集溢出,连续通气有利于稳定溶液气体的相对含量,提供的空化核稳定空化效果,降低空化阈,提高空化效果,加强了空化效应。综上,当整个空化过程全程通气 3 h 时,壳聚糖的降解效果最好。

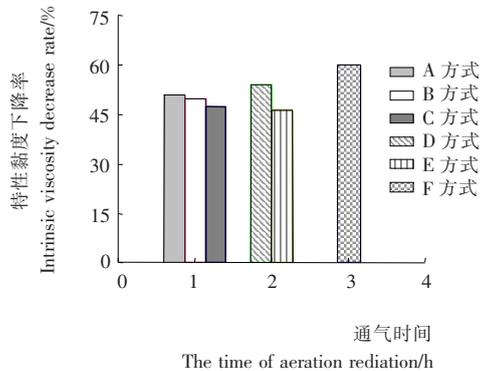


图 7 通气时间对降解效果的影响

Figure 7 Effect of aeration radiation time on the degradation of chitosan

2.3 气体种类对壳聚糖降解效果的影响

由图 8 可知,通入不同气体(空气、氧气、氮气)对壳聚糖的降解有不同的影响,其中通入氧气、空气对降解有强化作用,且氧气的强化作用大于空气,而通入氮气对降解起到抑制作用。这是由于:一方面,液体中含有气体可使空化阈降低,使空化变得容易;另一方面,在气泡迅速崩溃时产生的瞬时高温、高压,会导致强氧化自由基的产生,强氧化自由基对壳聚糖有降解作用。通入氧气比通入空气在空化泡溃灭时会产生更多的氧化自由基。通入氮气虽然能够使空化泡易于产生,但氮气本身在高温下并不能够形成氧化自由基,同时其还会将溶解于液体中空化置换出来,反而减少了空化泡溃灭时氧化自由基的含量。此外,富含空气的空化泡比富含

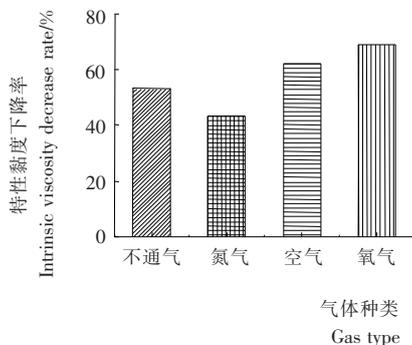


图 8 气体种类对降解效果的影响

Figure 8 Effect of gas type on the degradation of chitosan

氮气的空化泡溃陷时极限温度要高^[15],因而通入氮气反而抑制了壳聚糖的氧化降解。综上,通入氧气对壳聚糖的降解效果最好。

2.4 气体种类对壳聚糖的黏均分子量的影响

根据文献[11]中的方法,采用外推法测定壳聚糖原料及降解产物的黏均分子量。壳聚糖原料以及在空化过程中通入不同种类气体所得的降解产物的黏均分子量见图 9。由图 9 可知,在空化过程中通入氧气的黏均分子量最低,降解效果最好,通入氮气的降解效果最差。

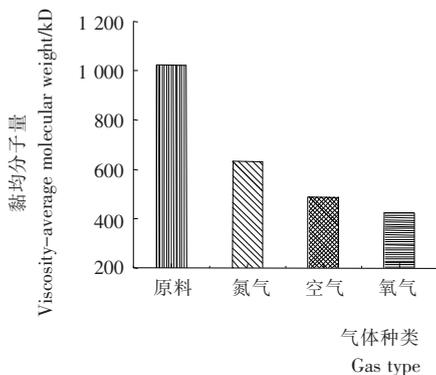


图 9 气体种类对黏均分子量的影响

Figure 9 Effect of gas type on the viscosity-average molecular weight of chitosan

3 结论

空气、氧气对涡流空化降解壳聚糖有明显的促进强化作用。适当增大壳聚糖的浓度、提高溶液 pH 值、升高反应温度、增大出口压力、延长空化时间和通气时间,有利于壳聚糖的降解。当壳聚糖浓度为 3 g/L、pH 为 4.4 时、反应温度 60 °C、压力 0.3 MPa、空化时间 3 h 时,通空气和未通空气的黏度下降率分别为 62.09%,52.99%。这说明通空气对涡流空化降解壳聚糖来说的确能有效提高降解率。因为液体中的饱和气体可以提供空化核,降低空化阈,提高空化效果。综上所述,水力空化过程中通入气体在一定条件下可以有效地提高壳聚糖的特性黏度下降率,并且涡流空化技术的设备操作简单、运行稳定可靠、易于实现工业化,可以作为降解壳

聚糖的一种有效方法,也可以为孔板、文丘里管等其他水力空化装置降解壳聚糖提供参考,但是关于气体对水力空化引起壳聚糖降解的机理还需要作更深入的研究。

参考文献

- 刘珍利. 微生物发酵生产壳聚糖及酶法降解壳聚糖研究[D]. 天津科技大学, 2010.
- 王喆. 低分子量壳聚糖的制备[D]. 长春:长春工业大学, 2011.
- Wang Wei-ping, Du Yu-min, Qiu Yan-lin, et al. A new green technology for direct production of low molecular weight chitosan [J]. Carbohydrate Polymers, 2008, 74(1): 127~132.
- Cravotto G, Tagliapietra S, Robaldo B, et al. Chemical modification of chitosan under high-intensity ultrasound[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2005, 12(1): 95~98.
- 刘石生, 丘泰球, 蔡纯, 等. 超声对壳聚糖降解作用的研究[J]. 广东工业大学学报, 2002, 19(3): 83~86.
- 黄永春, 吴修超, 任仙娥, 等. 水力空化对原糖溶液表面张力的影响[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 16~18.
- 黄永春, 袁媛, 吴宇, 等. 壳聚糖水溶液水力空化泡动力学的数值模拟[J]. 现代食品科技, 2014, 30(5): 150~155.
- Wu Yu, Huang Yong-chun, Zhou Ying, et al. Degradation of chitosan by swirling cavitation[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2014, 23(6): 188~193.
- Huang Yong-chun, Wu Yu, Huang Wei-chun, et al. Degradation of chitosan by hydrodynamic cavitation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(1): 37~43.
- 陈鲁生, 周武. 壳聚糖黏均分子量的测定[J]. 化学通报, 1996 (4): 57~57.
- 范金石, 陈国华, 孙明昆. 壳聚糖特性粘度的快速测定[J]. 青岛海洋大学学报, 2002, 32(2): 296~300.
- Huei CR, Hwa HD. 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(4): 353~358.
- Rong Huei Chen, Jaan Rong Chang, Ju Shii Shyur, et al. Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan[J]. Carbohydrate Research, 1997, 299(4): 287~294.
- Braeutigam P, Wu Z L, Stark A, et al. Degradation of BTEX in aqueous solution by hydrodynamic cavitation[J]. Chemical Engineering Technology, 2009, 32(5): 745~753.
- 李廷盛, 尹其光. 超声化学[M]. 北京:科学出版社, 1995: 57.